

“Research article”

Investigating the Probable Safety and Invironmentally Consequences of Propane Reservoir Incidents in Behran Oil Refinery by using PHAST Software

Hamid Ansari¹, Fatemeh Ardestani^{2*}

¹ Department of Chemical Engineering, QaS.C., Islamic Azad University, Qaemshahr, Iran

² Department of Chemical Engineering, QaS.C., Islamic Azad University, Qaemshahr, Iran

*Corresponding author: Fatemeh.Ardestani@iau.ac.ir

(Received: 04 February 2025, Accepted: 03 June 2025)

Abstract

Leakage of flammable substances from storage tanks of petroleum products is a dangerous factor of fire and explosion. The consequences of the explosion of propane tanks were evaluated. The stages of study was determining the objectives of outcome assessment, unit description, risk identification, scenario analysis, modeling the consequences and determining the methods of controlling and reducing the consequences. Five causes and two consequences were investigated in three scenarios to create the BLEVE phenomenon using PHAST software. By creating an explosion wave from the origin to a radius of 80 meters with a power of more than 0.3 bar, the person in the closed or open space is 100% damaged and from a radius of 80 to 150 meters at a pressure of less than 0.3 to 0.1 bar, the person was 25% injured indoors and unharmed outdoors. In case of inlet line leakage, flame length, radiation power and eruption speed were estimated to be 56.34 m, 190.48 kW/m² and 278.89 m/s, respectively. The strength of the BLEVE phenomenon from the origin to a radius of 30 meters was equal to 0.2068 bar, from a radius of 30 to 40 meters, 0.1379 bar and from a radius of 40 to 155 meters 0.02068 bar. Enclosing the reservoir area, periodic technical inspections, forming an emergency response team, rapid evacuation of people, detect gas leaks, controlling fire sources and ignition shutting down the system can reduce the risk of manpower and invironmental damages to a safe level.

Conflict of interest: None declared.

Keywords: Explosion, PHAST, Process incidents, Propane reservoir, Risk assessment.



"مقاله پژوهشی"

ارزیابی پیامدهای احتمالی ایمنی و زیست محیطی حوادث مخزن پروپان پالایشگاه نفت بهران به کمک نرم افزار PHAST

حمید انصاری^۱، فاطمه اردستانی^{۲*}

^۱ گروه مهندسی شیمی، واحد قائم شهر، دانشگاه آزاد اسلامی، قائم شهر، ایران

^۲ گروه مهندسی شیمی، واحد قائم شهر، دانشگاه آزاد اسلامی، قائم شهر، ایران

* نویسنده مسئول مکاتبات Fatemeh.Ardestani@iauo.ac.ir

(دریافت مقاله: ۱۴۰۳/۱۱/۱۶، پذیرش نهایی: ۱۴۰۴/۰۳/۱۳)

چکیده

نشت مواد آتش گیر از مخازن ذخیره فرآورده‌های نفتی علاوه بر ایجاد آلودگی‌های زیست محیطی، یکی از عوامل خطر آتش سوزی و انفجار نیز می‌باشد. در این تحقیق، پیامدهای مرتبط با ایمنی و محیط زیست ناشی از انفجار مخازن پروپان در پالایشگاه نفت ارزیابی گردید. مراحل این پژوهش شامل تعیین اهداف ارزیابی پیامدها، شرح واحد، شناسایی خطر، تحلیل سناریوها، مدل سازی پیامدها و تعیین روش های کنترل و کاهش پیامدها انجام شد. پنج علت و دو پیامد در قالب سه سناریو جهت ایجاد پدیده BLEVE با استفاده از نرم افزار PHAST بررسی شد. نتایج نشان داد که با ایجاد موج انفجار از مبدا تا شعاع ۸۰ متر با قدرت بیش از ۰/۳ بار، فرد در فضای بسته یا آزاد ۱۰۰٪ آسیب دیده و همچنین از شعاع ۸۰ تا ۱۵۰ متری در فشار کم تر از ۰/۳ تا ۰/۱ بار، فرد در فضای بسته ۲۵٪ آسیب دیده و در فضای آزاد بدون آسیب بود. در صورت نشت لاین ورودی، طول شعله، قدرت تابش و سرعت فوران آن به ترتیب ۵۶/۳۴ متر، ۱۹۰/۴۸ کیلووات بر مترمربع و ۲۷۸/۸۹ متر بر ثانیه برآورد گردید. قدرت پدیده BLEVE از مبدا تا شعاع ۳۰ متر معادل ۰/۲۰۶۸ بار، از شعاع ۳۰ تا ۴۰ متری، ۰/۱۳۷۹ بار و از شعاع ۴۰ تا ۱۵۵ متری ۰/۰۲۰۶۸ بار تخمین زده شد. با اجرای اقدامات کاهش دهنده پیامدها شامل محصور کردن، بازرسی های ادواری، تیم واکنش در شرایط اضطراری، تخلیه سریع افراد، شناسایی نشت گاز، کنترل منابع حریق و خاموش کردن سیستم می توان ریسک آسیب های ایمنی و زیست محیطی را به محدوده ایمن کاهش داد.

واژه های کلیدی: ارزیابی پیامد، انفجار، حوادث فرایندی، مخزن گاز پروپان، PHAST

مقدمه

نشت مواد سمی خطرناک و آتش گیر در صنایع فرآیندی و شیمیایی همواره یکی از مخاطراتی است که افراد شاغل، ساکنین اطراف این صنایع و همچنین محیط زیست را تهدید می نماید. خطر آتش سوزی و انفجار به ترتیب از اولین و دومین خطرات اصلی در صنایع فرآیندی محسوب می شوند (۱). مخازن ذخیره ساز فرآورده های نفتی یکی از منابع مهم به وجود آورنده حوادث فرآیندی می باشد. امروزه اتخاذ تصمیم های کلیدی در صنعت بدون شناسایی و ارزیابی مخاطرات احتمالی مرتبط با ایمنی کارکنان و ایجاد آلودگی های زیست محیطی امکان پذیر نمی باشد. روش های شناسایی عوامل بالقوه خطر و بکارگیری صحیح آن ها، عامل مهمی در مسیر پیاده سازی سیستم های مدیریت ایمنی و کاهش هزینه های تولید خواهد شد. آنالیز پیامد ابزار مهمی است که مهندسین ایمنی و محیط زیست با هدف ارزیابی ریسک ناشی از فعالیت های صنعتی به منظور تعیین میزان خطرات احتمالی ناشی از حوادث آن به کار می گیرند (۲). حوادث فرآیندی عمده ترین و بارزترین علل ایجاد کننده هزینه های هنگفت در صنایع و پالایشگاه ها و مگا- پروژه های کشور ما هستند. به منظور اجرای اقدامات حفاظتی در خصوص مناطق اطراف و محدوده های پالایشگاهی گازی بایستی طرحی به منظور بررسی منابع مخاطرات از جمله خطوط لوله فرآیندی، مخازن کروی، برج های تقطیر و غیره وجود داشته باشد و سپس آنالیز پیامد سناریوهای مختلف ایجاد کننده بحران مورد بررسی قرار گرفته و در نهایت مرزبندی نقاط و محدوده های تاثیرگذار و تاثیرپذیر ناشی از وقوع این سناریوها تعیین و اقدامات کنترلی صورت

پذیرد (۳ و ۴). نرم افزارهای زیادی جهت تسهیل مدل سازی وجود دارد. نرم افزار PHAST از شرکت DNV GL نروژ از جمله این نرم افزارهاست که می تواند تخلیه و انتشار مواد را مدل سازی کرده و در ادامه آثار ناشی از پیامدهای آتش، انفجار و نشر مواد سمی در محیط زیست اطراف را بررسی نماید. این نرم افزار چگونگی حرکت و تغییرات فیزیکی و شیمیایی توده ی مواد از هنگام تخلیه به محیط تا مکان تأثیرگذاری را به دقت مدل سازی کرده و پیامدهای محتمل را پیش بینی می نماید (۵). تحقیقی در واحد مخازن نفتی شرکت پالایش و پخش نفت شهید تندگویان تهران مطالعاتی به منظور مشخص نمودن شعاع خطر حریق و انفجار مخازن و نشر گازهای سمی در محیط زیست با هدف اجرای تمهیدات ایمنی و زیست محیطی برای ایجاد حریم ایمن اطراف این مخازن انجام گرفت (۶). همچنین در پژوهشی دیگر در شرکت پالایش نفت تبریز با استفاده از نرم افزار PHAST نتایج به دست آمده از آنالیز سناریوهای منتخب نشان داد که آستانه ایجاد سوزش و درد در اثر حرارت ناشی از آتش فورانی و استخری در افراد در هر دو شرایط تقریباً یکسان بوده و در مورد آتش استخری پس از نشت مواد به مدت ۱۰ دقیقه شعاع این استخر به ۲۲ متر رسیده و پس از مشتعل شدن تا فاصله ۹۰ متری از این حریق معادل با مرگ آنی پرسنل می باشد (۷). اولین قدم در بررسی و ارزیابی پیامدهای حوادث احتمالی همانند رهایش مواد خطرناک در یک واحد فرآیندی، مدل سازی این رهایش می باشد. پس از انجام این مرحله می توان به مدل سازی پیامدهای بعدی که ممکن است ایجاد گردد مثل آتش سوزی و یا انفجار پرداخت و نیز در صورت

مطالعه حاضر به ارزیابی و مدل‌سازی پیامدهای مرتبط با ایمنی و ایجاد آلودگی‌های زیست محیطی حاصل از پدیده انفجار ناشی از انفجار بخارهای توسعه یافته مایع در حال جوش در مخازن نگهداری گاز پروپان پالایشگاه نفت بهران با استفاده از نرم-افزار PHAST می‌پردازد.

مواد و روش‌ها

این پژوهش در شش مرحله طراحی و اجرا گردید. این مراحل شامل تعیین اهداف ارزیابی پیامد، شرح واحد فرایندی مورد مطالعه، شناسایی مخاطرات، تعیین و تحلیل سناریو، مدل‌سازی پیامد، کنترل و کاهش پیامد بود. با استفاده از نتایج این مطالعه می‌توان اثرات حاصل از موج انفجار را که پیامدهای جانی، مالی و زیست محیطی دارد، بررسی نموده و نگرش نوینی در ایمنی فرایندی مخازن تحت فشار در ایران ایجاد کرد. منظور از پیامدهای حاصل از انفجار تأثیر فشار حاصل از موج انفجار بر انسان، تجهیزات و محیط پیرامونی می‌باشد. نرم‌افزار مورد استفاده در این پژوهش، نرم‌افزار PHAST از شرکت DNV GL نروژ بوده که یکی از قوی‌ترین و مشهورترین جنرم‌افزارهای عرضه شده برای مدل‌سازی حوادث ناشی از رهاش مواد سمی در محیط‌زیست و پخش شدن مواد منفجره و یا ایجاد آتش و انفجار در پیامد آن‌ها می‌باشد. این نرم‌افزار به عنوان یکی از ابزارهای تصمیم‌گیری شرکت‌ها و دولت‌ها در امر مخاطرات صنعتی و ایمنی عمومی شناخته شده است.

سمی بودن مواد پخش شده، میزان آسیب وارد شده بر اثر پخش مواد را تخمین زد (۸).

بخش عمده انفجارهای مربوط به گسترش بخارهای مایع در حال جوش (BLEVE)^۱ در هنگام تصادف تانکرهای خودرویی و یا در خطوط ریلی حمل گازهای مایع^۲ رخ داده است. از مهم‌ترین عوامل موثر در بروز این پدیده می‌توان به فشار مخزن، خرابی مکانیکی و یا خوردگی در مخزن تحت فشار و یا قرار گرفتن یک مخزن تحت فشار در معرض حرارت و آتش سوزی اشاره نمود. زمانی که یک مخزن حاوی موادی در دمایی بالاتر از دمای نقطه بحرانی در فشار اتمسفر بوده و چنین مخزنی در معرض حرارت قرار گیرد یا به هر نحوی مایع درون مخزن شروع به جوشش کند این مخزن می‌تواند دچار رخداد BLEVE شود. در نهایت به سبب عدم پایداری مخزن در فشار بالا، مخزن از یک نقطه منفجر می‌گردد و حجم بالایی از مواد قابل اشتعال به محیط انتقال می‌یابد که به سبب داغ و سبک بودن به سمت بالا حرکت کرده و در صورتی که در مسیر حرکت به سمت بالا دچار حریق شود پدیده آتش گلوله ای^۳ را ایجاد می‌کند (۵ و ۶). از سال ۱۹۵۱ تا سال ۱۹۸۴ بیش از ۱۹ مورد از انفجارهای نوع BLEVE رخ داده که مهم-ترین و بزرگ‌ترین انفجار رخ داده در ۱۹ نوامبر سال ۱۹۸۴ انفجار مخازن کروی و استوانه‌ای افقی در ترمینال نگهداری گازهای مایع در مکزیکوسیتی مکزیک بوده که ۶۴۰۰ مصدوم و ۶۵۰ کشته بر جا گذاشته است (۹).

^۱ Boiling liquid expanding vapor explosion

^۲ LPG

^۳ Fire ball

تعیین اهداف ارزیابی پیامد

هدف از بررسی و مدل سازی انفجار مخزن پروپان تعیین شدت پیامد، شعاع اثرات حاصل از BLEVE و آتش سوزی و همچنین تعیین محدوده منطقه نشر مواد سمی و ایجاد آلودگی های زیست محیطی می باشد. جهت مدل سازی پیامد انفجار بایستی بدترین سناریوهای ممکن مدنظر قرار گیرند.

شرح واحد فرایندی مورد مطالعه

شرکت پالایشگاه نفت بهران تولید کننده انواع روانکارهای صنعتی و خودرو با سابقه ۵۰ ساله در تولید این محصولات در ایران می باشد. فرایند تولید روغن در این شرکت بر پایه استخراج روانکار از لوب-کات (برشی از نفت خام که حاوی مواد روانکاری می باشد) صورت می گیرد. در این فرایند از حلال های مختلفی از قبیل فورفورال، متیل اتیل کتون و تولوئن استفاده می شود. پالایشگاه نفت بهران شامل دو بخش است. در بخش اول لوب کات با حلال فورفورال در تماس قرار می گیرد تا هیدروکربن های آروماتیک (ترکیبات حلقوی) از هیدروکربن های پارافینی جداسازی شود. در بخش دوم، پارافین های جدا شده با حلال های متیل اتیل کتون و تولوئن در تماس قرار می گیرد که نقطه ریزش^۱ تصحیح گردیده و محصول روغن پایه تولید شود (۷ و ۹).

جهت پیشگیری از آتش سوزی و انفجار در فرایند با توجه به میل ترکیبی زیاد تولوئن با اکسیژن هوا بایستی از هرگونه مجاورت تولوئن با اکسیژن جلوگیری شود. لذا از گاز بی اثر نیتروژن به علت در

دسترس بودن و ارزان بودن، برای ایجاد دیواره ای بین تولوئن و اکسیژن استفاده می شود. در هوا ۷۹٪ نیتروژن و ۲۱٪ اکسیژن وجود دارد و با سوزاندن گاز پروپان و استفاده از هوا جهت تامین اکسیژن می توان با تعبیه سیستمی، به جداسازی گاز نیتروژن که به صورت بی اثر در فرایند احتراق حضور دارد پرداخت (۹).

گاز پروپان در واحدی به نام واحد تولید گاز بی اثر^۲ با هوا ترکیب شده و فرایند احتراق صورت می گیرد. در نتیجه این فرایند دی اکسید کربن، آب و نیتروژن ایجاد می گردد. گازهای حاصل از احتراق به قسمت خشک کن هدایت شده و در آنجا توسط جاذب (کربن فعال)، آب تولید شده بر اثر فرایند احتراق حذف می گردد. ترکیب درصد گازهای خروجی تولید شده در واحد تولید گاز بی اثر عبارت از ۰/۵ تا ۱ درصد هیدروژن، ۰/۵ تا ۱ درصد مونوکسید کربن، ۱۰ درصد دی اکسید کربن، ۰/۰۰۱ درصد اکسیژن و تقریباً ۸۷ تا ۸۹ درصد نیتروژن است.

برای شروع مدل سازی و تعیین سناریوهای ارزیابی مخاطرات و حوادث صنعتی مخزن پروپان، اولین گام شناخت مشخصات گاز پروپان می باشد. پروپان^۳ یک ترکیب هیدروکربنی با سه اتم کربن است که به صورت عادی در حالت گاز بوده و تحت فشار و برودت، برای حمل ساده تر به حالت مایع در می آید. گاز پروپان معمولاً از محصولات چاه های نفت است. پروپان چگال تر از آب است. اگر در سیستم سوخت پروپان نشستی رخ دهد، این گاز تمایل به پایین آمدن را در هر منطقه محصور دارد و در نتیجه خطر انفجار و آتش زیاد می باشد. آنتالپی استاندارد سوختن گاز پروپان در

^۲Inert Gas Generation Plant

^۳Propane

^۱Pour Point

لوله‌های انتقال به گره‌های مختلف تقسیم‌بندی می‌شود. در نهایت، خطرات فرآیندی با توجه به کلمات کلیدی انتخاب شده و برای پیشگیری از بروز آن‌ها پیشنهاد‌های کنترلی ارائه می‌شوند (۹ و ۱۰). در جدول ۱ تعاریف شدت پیامدها و در جدول ۲ تعاریف احتمال ارائه شده است. جداول ۳ و ۴ نیز راهنماهایی برای تعیین اولویت خطر و نیاز به اقدام اصلاحی بر اساس شدت و احتمال پیامدها و خطرات ارائه گردیده است.

جدول (۱): تعاریف شدت پیامدها (۱۰)

تعریف شدت پیامد	سطح شدت
شدید: وقوع آتش در نتیجه خطر محتمل بوده و آتش همه‌گیر و همراه با خسارت فراوان خواهد بود.	۳
عمده: در نتیجه خطری که وجود دارد امکان بروز آتشی هست که ممکن است به سرعت منتشر شود و آسیب‌ها و خسارت قابل توجهی ایجاد کند.	۲
جزئی: خطر حریق وجود دارد اما آسیب‌ها و شدت آن جزئی و محدود بوده و قابلیت مهار آتش وجود دارد.	۱

جدول (۲): تعاریف احتمال وقوع خطر (۱۰)

تعریف شدت پیامد	سطح شدت
بسیار محتمل: فعالیت یا موقعیتی آتش - زاکه شاید به صورت روزانه و حتی بیش‌تر به وقوع می‌پیوندد و خسارت آن فراوان خواهد بود.	C
محتمل: موقعیت و فعالیتی آتش‌زا که ممکن است به صورت هفتگی اتفاق بیافتد.	B
غیر محتمل: موقعیت و فعالیتی آتش‌زا که هر چند ماه یک بار و یا بیش‌تر به وقوع می‌پیوندد.	A

شرایطی که همه محصولات بازگشت به حالت استاندارد دارند برابر با $2219/2 \pm 0/5$ کیلوژول بر مول یا $50/33 \pm 0/01$ مگاژول بر کیلوگرم و در شرایطی که محصولات را به حالت استاندارد بر نمی‌گرداند (برای مثال گازهای داغ خروجی از جمله بخار آب شومینه) برابر با $2043/455$ کیلوژول بر مول است. این مقدار گرما پایین‌تر از میزان حرارت در دسترس از سوختن ماده که در آن محصولات احتراق به فضای باز منتقل می‌شوند (به عنوان مثال، گرمای خروجی از یک شومینه زمانی که دودکش‌ها باز است) می‌باشد. بعد از وارد کردن اطلاعات لازم جهت مدل‌سازی سناریوی BLEVE می‌توان ابعاد موج انفجار را بر روی سازه‌ها و تجهیزات مجاور در سطح پالایشگاه بررسی نمود.

شناسایی مخاطرات

در این مطالعه از روش عملیات و خطر به منظور شناسایی خطرات و به کارگیری آن‌ها در مدل‌سازی استفاده گردید. از میان روش‌های متنوع ارزیابی ریسک، روش HAZID^۱ دارای توانمندی‌هایی از جمله کشف سیستماتیک مخاطرات بالقوه عملیاتی و فرایندی و ارائه راهکارهای مناسب به منظور ارتقاء سطح ایمنی و بهبود وضعیت عملیاتی تولید می‌باشد. اساساً در مطالعه HAZID، تعریفی کلی از فرایند مورد نظر صورت گرفته و سپس هر قسمت از طرح به صورت اصولی مورد سوال قرار می‌گیرد تا نحوه ایجاد انحراف در طراحی مورد نظر مشخص شود. همچنین در این مرحله مشخص می‌گردد که انحراف در طراحی چگونه منجر به بروز حادثه می‌شوند. بنابراین مطابق با نقشه‌های جانمایی، تجهیزات، ادوات، مخازن و خطوط

^۱ Hazard Identification

مخلوطی از هیدروکربن‌های پروپان و بوتان تشکیل شده باشد.

اصولا آتش گلوله‌ای و انفجار بخار مایع جوشان BLEVE زمانی رخ می‌دهد که یک مخزن محتوی مایع در معرض حرارت بیش از نقطه جوش مایع قرار گرفته و در نتیجه به دلیل افزایش فشار، انفجار صورت می‌گیرد. وقتی که فشار مخزن در اثر شکستن بطور ناگهانی کاهش یابد مایع داغ داخل مخزن سریعاً به جوش آمده و مقدار بسیاری بخار تولید می‌کند. به علت انفجار ناشی از افزایش فشار، آزاد شدن بخار و پرتاب تکه‌های مخزن خسارت زیادی به وجود می‌آید. اگر مایع قابل اشتعال باشد امکان ایجاد آتش‌سوزی به صورت حریق گلوله‌ای وجود دارد. BLEVE به علل مختلف از جمله فشار مخزن، خرابی مکانیکی و یا خوردگی در مخزن تحت فشار و یا در معرض قرار گرفتن یک مخزن تحت فشار با حرارت و آتش‌سوزی رخ می‌دهد و همچنین در حالتی که مخزن حاوی موادی در دمایی بالاتر از دمای نقطه بحرانی در فشار اتمسفر نگهداری شود امکان بروز این وضعیت وجود دارد. اگر چنین مخزنی در معرض حرارت قرار گیرد یا به هر نحوی مایع درون مخزن شروع به جوشش کند این مخزن می‌تواند دچار رخداد BLEVE شود. در این مطالعه نیز پدیده BLEVE مورد بررسی قرار گرفت است. در ادامه مسیر این حادثه به سبب عدم پایداری مخزن در فشار بالا، مخزن از یک نقطه منفجر می‌گردد و حجم بالایی از مواد قابل اشتعال به محیط به انتقال می‌یابد که به سبب داغ و سبک بودن به سمت بالا حرکت کرده و در صورتی که در مسیر حرکت بالا دچار حریق شود پدید حریق گلوله‌ای را ایجاد می‌کند (۱۱).

جدول (۳): ترکیب شدت پیامد و احتمال وقوع آن و تعیین

محدوده‌های رنگی مربوطه (۱۰)		
1A	1B	1C
2A	2B	2C
3A	3B	3C

جدول (۴): تعاریف ماتریس ریسک بر اساس ترکیب شدت پیامد و احتمال وقوع آن (۱۰)

ناحیه در ماتریس ریسک	اولویت خطر و اقدام اصلاحی
ناحیه خاکستری تیره	نیاز به اجرای اقدام اصلاحی فوری دارد
ناحیه خاکستری	در اولویت دوم واکنش و اقدام اصلاحی روشن
ناحیه سفید	با توجه به شرایط موجود در دوره فعلی نیاز به اقدام اصلاحی ضروری ندارد

تعیین و تحلیل سناریو

سناریو عبارت است از واقعه یا مجموعه‌ای از وقایع که سبب ایجاد حادثه شده و معمولاً به صورت پارگی و یا نشتی از تجهیزات فرایندی مانند مخزن، تانک، لوله و سایر تجهیزات حاوی مواد خطرناک سمی یا قابل اشتعال تعریف می‌شود. در این مرحله سناریویی که بیش‌ترین احتمال وقوع و نیز بیش‌ترین پیامد را داشته باشد انتخاب شد. مواردی که در سناریو باید مشخص گردد بستگی به هدف سناریو دارد. سناریوی مورد بررسی BLEVE مخزن کروی می‌باشد که محل وقوع سناریو، نوع ماده و فاز، دما، فشار و دبی در این سناریو مورد توجه قرار گرفت. با توجه به سناریوی انتخاب شده برای مخزن پروپان، اولین گام وارد نمودن مشخصات ماده شیمیایی می‌باشد. این مشخصات عبارتند از نوع ماده، جرم یا حجم ماده درون مخزن و شرایط فرایندی دما و فشار. گاز مایع شده پروپان شامل هر ماده‌ای به حالت مایع است که از یک یا

آزمایشگاهی و نظری و همچنین از مدل‌ها و نرم-افزارهای تجاری جهت مدل‌سازی موج انفجار ایجاد شده استفاده کرد.

کنترل و کاهش پیامد

پس از تعیین میزان شدت پیامدهای ایجاد شده و اولویت‌بندی خطرات می‌توان اقدامات لازم را جهت کنترل و کاهش اثرات آن‌ها از قبیل تحمل اثرات، انتقال اثرات به شرکت‌های بیمه‌گذار و کاهش پیامد حوادث انجام داد. جدول ۵ میزان اثرات موج انفجار بر روی انسان را نشان می‌دهد (۱۳). میزان فشار موج انفجار و مدت زمان اثر آن ممکن است سبب پاره شدن پرده گوش، مرگ بر اثر خونریزی داخلی ریه‌ها و شش‌ها و پرتاب افراد شود. همانطور که در جدول ۵ نشان داده شده اختلاف فشار ایجاد شده در اثر انفجار، در فضای بسته اثرات بیش‌تری بر شدت مصدومیت فرد دارد. لازم به ذکر است از آن جا که بعد از انفجار و در اثر پدیده توسعه بخارهای مایع در حال جوش در مخزن پروپان مورد مطالعه، آتش کروی به وجود می‌آید این نرم‌افزار قادر به مدل‌سازی این آتش نیز می‌باشد (۱۴). جدول ۶ اثر تشعشعات را بر روی انسان و تجهیزات نشان می‌دهد.

یکی از معیارهای پایداری جو، تقسیم‌بندی پاسکویل می‌باشد. در این روش، پایداری به شش سطح از A تا F تقسیم می‌گردد. در این تقسیم‌بندی، پایداری جو تابع سرعت باد، میزان ابری بودن آسمان و میزان تابش خورشید بر سطح زمین می‌باشد. در تقسیم‌بندی پاسکویل سطوح شرایط آب و هوایی، سطوح جوی A و B نشان دهنده جو ناپایدار، سطوح C و D نشان دهنده جو خنثی و سطوح E و F نشان دهنده جو پایدار است. با توجه به شرایط آب و هوایی و سرعت باد ۱/۵ متر بر ثانیه رده پایداری منطقه بین C و D و شرایط جوی خنثی برآورد شد و با فرض در نظر گرفتن بدترین حالت، شرایط D به عنوان شرایط غالب منطقه انتخاب گردید (۱۲).

مدل‌سازی پیامد

هدف از مدل‌سازی پیامد در این مطالعه تعیین میزان خسارت‌های ناشی از تشعشع حرارتی حریق در فواصل مختلف نسبت به محل وقوع سناریو می‌باشد. مدل‌سازی بهینه شرایط شبیه‌سازی شده را تا حد امکان به شرایط واقعی نزدیک می‌سازد. همان‌طور که پیش‌تر ذکر گردید، می‌توان از روش‌های

جدول (۵): تخمین اثرات اختلاف فشار ایجاد شده در انفجار بر انسان (شدت مصدومیت) (۱۰)

اختلاف فشار حداکثری (بار)	فرد در فضای بسته (شدت آسیب)	فرد در فضای باز (شدت آسیب)
بزرگ‌تر از ۰/۳	۱۰۰٪	۱۰۰٪
بین ۰/۱ تا ۰/۳	۲۵٪	۰٪
کم‌تر از ۰/۱ بار	۰٪	۰٪

جدول (۶): تخمین اثرات میزان تشعشعات ایجاد شده در انفجار بر انسان (شدت مصدومیت) (۱۰)

پیامدها	میزان تشعشع (کیلو وات بر متر مربع)
در اثر تماس طولانی ایجاد عوارض نسبتاً خفیفی می‌کند	۱/۶
ایجاد درد در افرادی که حداقل ۲۰ ثانیه در معرض آن می‌باشند، سوختگی درجه اول	۴/۵
حداقل انرژی لازم برای ایجاد جرقه در پایلوت‌های چوبی و ذوب شدن مواد پلاستیکی	۱۲/۵
آسیب جدی به افراد در معرض، در صورت نرسیدن تیم نجات که موجب مرگ می‌شود	۲۰
خسارت به واحدها و تجهیزات فرایندی، ایجاد مرگ آنی برای افراد در معرض آن	۳۷/۵

یافته‌ها

مخزن حاوی گاز مایع شامل پروپان در فشار عملیاتی نرمال و حداکثر ۲۵ تا ۳۵ psi و فشار طراحی ۲۵۰ psi، دمای عملیاتی بین ۱۲- تا ۴۳ درجه سانتی‌گراد و دمای طراحی ۴۵ درجه سانتی‌گراد از جنس کربن استیل با قطر ۱۴۲ سانتی‌متر، طول ۳۹۰ سانتی-متر و حجم ۲۰۰۰ گالن بود. لازم به ذکر است گازهای مایع به صورت ترکیب درصدی از پروپان و بوتان، از شرکت پخش و پالایش تحویل گرفته شده و ضمناً دما و فشار آن نیز با هم مرتبط می‌باشد. به عنوان مثال اگر ترکیب آن شامل ۷۰٪ پروپان و ۳۰٪ بوتان باشد در دمای ۲۱ درجه سانتی‌گراد فشار عملیاتی معادل با ۸۲ psi خواهد بود. در این ارزیابی به طور کلی پنج علت و دو پیامد جهت ایجاد پدیده BLEVE مورد بررسی قرار گرفت. ارزیابی علت‌ها و پیامدهای حادثه در مخزن نگهداری پروپان در جدول ۷ ارائه شده است. برای مدل‌سازی پیامد ناشی از موج انفجار بعد از وارد نمودن داده‌های مورد نیاز بر اساس سناریوهای تعریف شده به شرح ذیل،

خروجی نرم‌افزار PHAST مطابق شکل‌های ۱ تا ۶ مشخص گردید.

سناریوی ۱

مدل‌سازی موج انفجار با فرض اینکه در صورت افزایش فشار مخزن، به انفجار خود مخزن بیانجامد به صورت گراف در شکل‌های ۱، ۲ و ۳ ارائه شده است. در شکل ۱ منحنی نمایش شعاع انفجار بر حسب مقادیر فشار تعریف شده نشان داده شده است. مطابق با شکل ۱ و مدل‌سازی پیامد، موج انفجار ایجاد شده از مبدا تا شعاع ۸۰ متر با قدرت بیش از ۰/۳ بار فرد در داخل فضای بسته یا آزاد ۱۰۰٪ آسیب خواهد دید و از ۸۰ تا ۱۵۰ متری مخزن در فشار کمتر از ۰/۳ تا ۰/۱ بار فرد در داخل فضای بسته ۲۵٪ آسیب دیده و در فضای آزاد بدون آسیب می‌باشد (جدول ۵). همانگونه که گفته شد، بعد از پدیده BLEVE آتش کروی ایجاد می‌شود. شکل‌های ۲ و ۳ نشان دهنده منحنی شعاع و نمودار تشعشعات ایجاد شده در آتش کروی می‌باشد. این منحنی‌ها در سه محدوده آسیب‌پذیری جزئی، متوسط و آسیب جدی و مرگ به ترتیب با تشعشعات ۴، ۱۲/۵ و ۳۷/۵ کیلووات بر مترمربع می‌باشند.

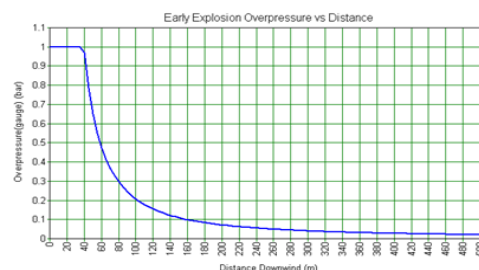
جدول (۷): ارزیابی علت‌ها و پیامدهای حادثه در مخزن گازهای مایع

خطر	منبع	علت	ریسک	پیامد	محافظ
گاز پروپان	مخزن گازهای مایع	نشستی از شیرآلات، اتصالات و واشر فلنچ‌ها	3A	صدمه جانی به	بازرسی دوره‌ای مخزن‌های تحت فشار و اخذ گواهینامه سلامت
		عدم رعایت فاصله مناسب با تجهیزات منبع جرقه/ منبع آتش	3B	پرسنل و تجهیزات	بازرسی دوره‌ای سیستم اتصال به زمین
		استعمال دخانیات	3C	مواد قابل	وجود آیین‌نامه حفاظتی مواد خطرناک و
		جریان الکتریسته	3A	آتش‌سوزی و	اشتعال و انفجار
		عوامل خارجی		انفجار در محل	استفاده از تجهیزات ضد انفجار
		(برخورد یا سقوط تجهیزات یا ماشین آلات با مخزن)	3C	تجهیزات	وجود سیستم پاشش فوم و آب

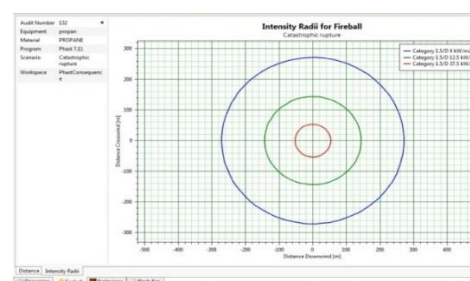
در محدوده آتش کروی ۵۰ در ۵۰ میزان تشعشع ۳۷/۵ کیلووات بر مترمربع، محدوده ۱۵۰ در ۱۵۰ میزان تشعشع ۱۲/۵ کیلووات بر متر مربع و محدوده ۲۷۰ در ۲۷۰ میزان تشعشع ۴ کیلووات بر مترمربع را به وجود می‌آورد. در جدول ۶ شدت اثرات و آسیب بر انسان به عنوان راهنما آورده شده است.

سناریوی ۲

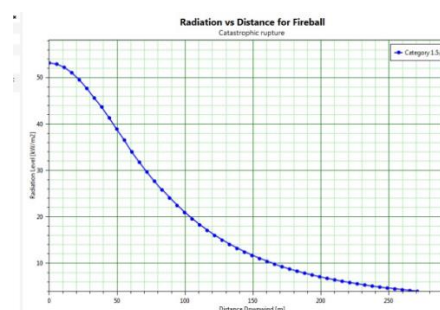
با فرض اینکه نشت لاین ورودی به مخزن پروپان به قطر ۲ اینچ را داشته باشیم در شکل‌های شماره ۴ و ۵ منحنی شعاع و نمودار تشعشعات ایجاد شده در احتراق جت مانند^۱ نشان داده شده است. این منحنی-ها در سه محدوده آسیب‌پذیری جزئی، متوسط و آسیب جدی و مرگ به ترتیب با تشعشعات ۴، ۱۲/۵ و ۳۷/۵ کیلووات بر مترمربع می‌باشند که محدوده احتراق جت مانند با طول ۷۰ متر و میزان تشعشع ۳۷/۵ کیلووات بر مترمربع، طول ۸۵ متر و میزان تشعشع ۱۲/۵ کیلووات بر مترمربع و طول ۱۰۵ متر و



شکل (۱): منحنی نمایش شعاع انفجار بر حسب مقادیر فشار



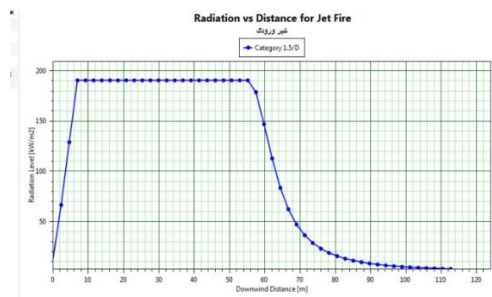
شکل (۲): منحنی شعاع تشعشعات ایجاد شده در آتش کروی



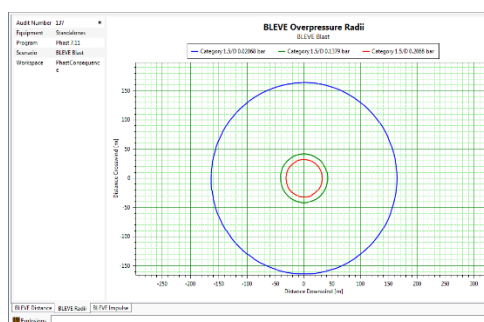
شکل (۳): منحنی نمودار تشعشعات ایجاد شده در آتش کروی

¹ Jet Fire

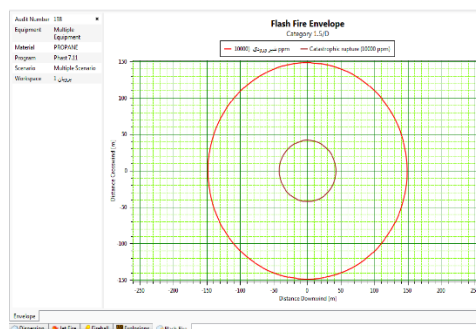
پروپان برابر با ۱۵۰ متر تخمین زده شده است. بنابراین شعاع آتش لحظه‌ای انفجار مخزن پروپان در حدود ۳ برابر نشی لوله ورودی می‌باشد.



شکل (۵): منحنی شدت تشعشعات ایجاد شده در احتراق جت-مانند

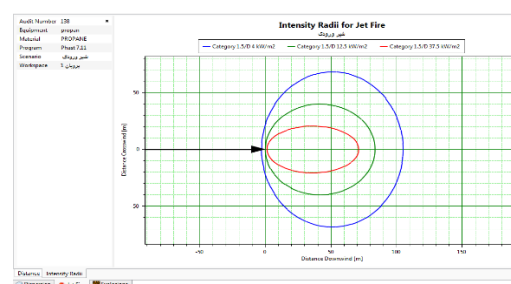


شکل (۶): منحنی شعاع پدیده BLEVE



شکل (۷): منحنی مقایسه آتش لحظه‌ای در نشی لوله ورودی با انفجار مخزن

میزان تشعشع ۴ کیلووات بر مترمربع برآورد شده است. در جدول ۶ شدت اثرات و آسیب بر انسان به عنوان راهنما آورده شده است. طبق جمع‌بندی خروجی نرم‌افزار، طول شعله حدود ۵۶/۳۴ متر، قدرت تابش شعله نزدیک به ۱۹۰/۴۸ کیلووات بر مترمربع و سرعت فوران برابر با ۲۷۸/۸۹ متر بر ثانیه برآورد گردید.



شکل (۸): منحنی شعاع تشعشعات ایجاد شده در احتراق جت-مانند

سناریوی ۳: پدیده BLEVE

در شکل ۶ منحنی نمایش شعاع پدیده BLEVE و انفجار بر حسب مقادیر فشار تعریف شده نشان داده شده است. مطابق با شکل ۶ و مدل‌سازی پیامد، شعاع پدیده BLEVE ایجاد شده از مبدا تا شعاع ۳۰ متر با قدرت ۰/۲۰۶۸ بار و از شعاع ۳۰ تا ۴۰ متری با قدرت ۰/۱۳۷۹ بار و از شعاع ۴۰ تا ۱۵۵ متری با قدرت ۰/۰۲۰۶۸ بار برآورد گردید. در جدول ۵ شدت اثرات و آسیب بر انسان به عنوان راهنما ارائه شده است. در شکل ۷ مقایسه آتش لحظه‌ای^۱ نشی لوله ورودی با انفجار مخزن پروپان به صورت منحنی نشان داده شده است که شعاع آتش لحظه‌ای در نشی لوله ورودی برابر با ۴۲ متر و شعاع آتش لحظه‌ای در انفجار مخزن

^۱ Flash Fire

تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله مراتب سپاس خود را از معاونت محترم پژوهش و فناوری دانشگاه آزاد اسلامی واحد قائم‌شهر و همچنین مدیریت محترم پالایشگاه نفت بهران به جهت فراهم نمودن امکانات علمی و آزمایشگاهی در راستای اجرای این پروژه اعلام می‌نمایند.

بیان تضاد منافع

هیچ گونه تعارض منافع توسط نویسندگان بیان نشده است.

ملاحظات اخلاقی

در مراحل انجام این پژوهش آزمونی بر روی نمونه انسانی انجام نشده است.

منابع

- [1] Offshore Petroleum Regulator for Environment and Decommissioning. 2020, Offshore Emergency Response Inspection Guide. Offshore Safety Directive Reg; 1-57.
- [2] Evrin V. Risk Assessment and Analysis Methods: Qualitative and Quantitative, 2021, ISACA Journal; 2:1-6.
- [3] Yuan, Sh., Yang, M., Reniers, G., Chen, Ch., Wu, J., 2022, Safety Barriers in the Chemical Process Industries: A State-of-the-art Review on Their Classification, Assessment, and Management. Safety Sciences; 148: 105647.
- [4] Forughi Nasab, F., Jabari Gharebagh, M., Halvani, Gh., Ghadrshenas, A., 2014, Fire Risk Management in Process Industries. 4th Conference on Safety and Inspection in Oil and Energy Industries; Hamandishan Energy Kimia, Tehran, Iran. [Persian]
- [5] Behvandpour, R., Golbabaie, F., 2045, Risk Management, Modeling and Evaluation of the Leakage Outcome of the Separator Tank of the new Norooz Oil Field. Oil & Gas Exploration and Production; 122: 30-34. [Persian]
- [6] Haji Esmail Najjar, F., Rashtchian, D., Badri, N., Jahangiri, M., 2014, Modeling the Consequences of Possible Accidents in

ایلام نیز در تطابق با نتایج تحقیق حاضر نشان داد تقریباً ۶۶ درصد فعالیت‌های انجام شده در پالایشگاه دارای ریسک بالا می‌باشند. بیش‌ترین مقادیر ریسک مربوط به چک نمودن سیل پاتها در واحد بازیافت گوگرد بوده است. همچنین بارگیری LPG نیز از جمله فعالیت‌های با ریسک بالا بود (۱۵).

نتیجه‌گیری

در خصوص پیامدهای حاصل از پدیده BLEVE و ارزیابی ریسک صورت گرفته می‌توان به این نتیجه رسید که با استفاده از نتایج حاصل از مدل‌سازی می‌توان اقداماتی جهت کاهش آسیب و اثرات به نیروی انسانی و تأسیسات و تجهیزات در نظر گرفت. این اقدامات شامل محصور کردن ناحیه مخزن، بازرسی‌های ادواری فنی مخازن (بازرسی خوردگی و ابزار دقیقی)، تشکیل تیم واکنش در شرایط اضطراری، تخلیه سریع افراد از محدوده، استفاده از گاز سنج جهت شناسایی نشت گاز، کنترل منابع حریق و اشتعال و خاموش کردن سیستم می‌باشد. با اجرای اقدامات کاهش‌دهنده پیامدها می‌توان ریسک آسیب به نیروی انسانی را از محدوده‌های غیر قابل قبول 3A، 3B و 3C به حدود قابل قبول 1A و 1B رسانید. از جمله دلایل ضرورت مدل‌سازی اثرات پیامد می‌توان به تعیین میزان شدت آسیب‌های وارده و حریم ایمن اشاره کرد. با توجه به ارزیابی ریسک به عمل آمده می‌توان دلایل ایجاد رویداد را مشخص و اقدامات لازم را جهت کنترل آن انجام داد. نتایج حاصل از مدل‌سازی و ارزیابی ریسک به عمل آمده امکان اجرای اقدامات کنترلی پیشگیرانه و ایجاد حریم ایمنی را با طراحی و جانمایی مناسب محل اسکان کارکنان، تجهیزات و ادوات مجاور فراهم می‌نماید.

- NAFTA Reservoirs of Shahid Tondguyan Oil Refinery in Tehran by PHAST Software. 4th Conference on Safety and Inspection in Oil and Energy Industries; Hamandishan Energy Kimia, Tehran, Iran. [Persian]
- [7] Abbasi, Y., Dehghanzadeh Reyhani, R., 2015, Analysis of the Consequences of Process Accidents in LPG Storage Tank at Tabriz Oil Refining Company by PHAST Software. International Conference on New Research Findings in Chemistry and Chemical Engineering; Nikan Institute of Higher Education, Tehran, Iran. [Persian]
- [8] Bahrami, S., Sotoudeh, A., Jamshidi, N., Elmi, MR., Poorsoleiman, MS., 2021, Application of Fuzzy Fault Tree Analysis in Risk Assessment of Ammonia Tank Explosion Scenario. Journal of Health and Safety Work ; 11(4): 577-580.
- [9] Lees, F., 2012, Loss Prevention in the Process Industries Hazard Identification, Assessment and Control. 4th Edition. Butterworth-Heinemann. Elsevier.
- [10] Mohammadpoor, M., Torabi, F., 2020, Big Data Analytics in Oil and Gas Industry: An Emerging Trend. Petroleum; 6(4): 321-328.
- [11] Laamarti, EM., Heymes, F., Birk, AM., 2024, Consequences of Partial Vessel Failure in BLEVE and Liquid Full Fill Rupture Events. Chemical Engineering Transactions; 111: 331-336.
- [12] Hemmatian, B., Casal, J., Planas, E., 2017, A new procedure to estimate BLEVE overpressure. Process Safety and Environmental Protection; 111: 320-325.
- [13] Kristanto, K., Witono ,JA., Victor, I., Garmana, IA., Wongso, HH., Situmorang, A., 2019, Storage Tank Emergency Preparedness in a Modern Era: Incorporating Technology Advancement on a Mature Facility. SPE/IATMI Asia Pacific Oil & Gas Conference and Exhibition; Bali, Indonesia.
- [14] Dadashzadeh, M., Khan, F., Hawboldt, K., 2013, Amyotte P. An Integrated Approach for Fire and Explosion Consequence Modeling. Fire Safety Journal; 61: 324-337.
- [15] Hajimohammdi, R., Eyvazzadeh, A., Hatami, A., 2020, Risk Assessment of Ilam Gas Refinery using Job Safety Analysis (JSA) Method and Its Modeling in PHA-pro Software. The Application of Chemistry in Environment ; 11(43): 19-30.

“Research article”

Construction of Ceramic Nanocomposite Adsorbent Modified with Activated Carbon Derived from Waste Tires for Heavy Metal Ion Adsorption

Mohammad Taher Shafiei Seyf Abadi¹, Nader Mokhtarian², Nabieh Farhami³, Ali Aghababai Beni^{4*}

¹Department of Chemical Engineering, Shah.C., Islamic Azad University, Shahreza, Iran

²Department of Chemical Engineering, Shah.C., Islamic Azad University, Shahreza, Iran

³Department of Chemistry, Mahs.C., Islamic Azad University, Mahshahr, Iran

⁴Department of Chemical Engineering, ShK.C., Islamic Azad University, Shahr-e-kord, Iran

*Corresponding author: ali.aghababai@iau.ir

(Received: 16 January 2025, Accepted: 15 April 2025)

Abstract

Given the increasing environmental pollution caused by wastewater containing heavy metal ions, this study focuses on the design and construction of a nanocomposite adsorbent for the sustainable adsorption of lead and cadmium ions from wastewater. In this research, clay was used as the primary material for the adsorbent, and activated carbon derived from waste tires was employed to modify the ceramic. The physicochemical properties of the nanocomposite were characterized using FTIR, XRD, BET, and FESEM techniques. Adsorption experiments were conducted with wastewater containing lead and cadmium ions in a fixed-bed reactor, investigating the effect of various factors such as pH, temperature, adsorbent dosage, heavy metal ion concentration, and contact time for optimization. The optimal conditions for the adsorption process were found to be pH=6, temperature 33°C, initial concentration of 104.2 mg/L, adsorbent mass of 170 g, and a contact time of 101 min. Kinetic models and adsorption isotherms were used to analyze the adsorption process.

Conflict of interest: None declared.

Keywords: Adsorption, Heavy Metal Ions, Wastewater, Ceramic Nanocomposite, Clay, Activated Carbon



"مقاله پژوهشی"

ساخت جاذب سرامیکی نانو کامپوزیت اصلاح شده با کربن فعال حاصل از لاستیک‌های فرسوده برای جذب یون‌های فلزات سنگین

محمدطاهر شفیعی سیف آبادی^۱، نادر مختاریان^۲، نبیه فرهامی^۳، علی آقابابایی بنی^{۴*}

گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، واحد شهرضا، دانشگاه آزاد اسلامی، شهرضا، ایران

گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، واحد شهرضا، دانشگاه آزاد اسلامی، شهرضا، ایران

گروه شیمی، واحد ماهشهر، دانشگاه آزاد اسلامی، ماهشهر، ایران

گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، واحد شهرکرد، دانشگاه آزاد اسلامی، شهرکرد، ایران

* نویسنده مسئول مکاتبات: ali.aghababai@iau.ir

(دریافت مقاله: ۱۴۰۳/۱۰/۲۷، پذیرش نهایی: ۱۴۰۴/۰۱/۲۶)

چکیده

با توجه به افزایش آلودگی محیط‌زیست ناشی از پساب‌های حاوی یون‌های فلزات سنگین، این مطالعه به طراحی و ساخت جاذب نانوکامپوزیتی با هدف جذب پایدار یون‌های سرب و کادمیوم از پساب پرداخته است. در این تحقیق، از خاک رس به‌عنوان ماده اولیه جاذب و کربن فعال حاصل از لاستیک فرسوده برای اصلاح سرامیک استفاده شد. مشخصات فیزیکوشیمیایی نانوکامپوزیت با استفاده از BET، XRD، FTIR و FESEM بررسی شد. آزمایشات جذب با پساب حاوی سرب و کادمیوم در یک تجهیز بستر ثابت با بررسی تأثیر عوامل مختلف مانند pH، دما، دوز جاذب، غلظت یون‌های فلزات سنگین و زمان ماند بهینه‌سازی شد. شرایط بهینه برای فرآیند جذب شامل pH=۶، دمای ۳۳ °C، غلظت اولیه ۱۰۴.۲ mg/L، جرم جاذب ۱۷۰ گرم و زمان ماند ۱۰۱ دقیقه به‌دست آمد. همچنین، مدل‌های سینتیکی و ایزوترم جذب برای تحلیل فرآیند جذب استفاده شد.

واژه‌های کلیدی: جذب سطحی، یون‌های فلزات سنگین، پساب، سرامیک نانوکامپوزیت، خاک رس، کربن فعال

مقدمه

پساب‌های حاوی یون‌های فلزات سنگین به دلیل سمیت بالا و اثرات مخرب زیست‌محیطی و سلامتی، یک چالش جدی محسوب می‌شوند (۱). فلزاتی مانند سرب، جیوه، کادمیوم و کروم می‌توانند از طریق فعالیت‌های صنعتی مانند معدن‌کاری، آبکاری فلزات و تولید باتری وارد پساب شوند. این فلزات با تجمع در آب، خاک و مودات زنده، منجر به آلودگی اکوسیستم، کاهش تنوع زیستی، آسیب به کیفیت خاک و ورود به زنجیره غذایی می‌شوند (۲). علاوه بر این، تماس طولانی‌مدت با فلزات سنگین می‌تواند به مشکلات جدی سلامتی از جمله آسیب به سیستم عصبی، کبد و کلیه‌ها منجر شود. روش‌های مختلفی نظیر جذب، رسوب شیمیایی و تبادل یون برای حذف این آلاینده‌ها استفاده می‌شود که جذب به دلیل سادگی و کارایی بالا یکی از روش‌های رایج است (۳).

جاذب‌های سرامیکی مبتنی بر خاک رس به دلیل ویژگی‌هایی مانند ظرفیت جذب بالا، سطح ویژه زیاد و هزینه پایین، به شکل گسترده‌ای برای حذف یون‌های فلزات سنگین از پساب‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند. مونتموریلونیت به دلیل توانایی جذب بالا از طریق تبادل یونی و تشکیل کمپلکس‌های سطحی مورد توجه قرار گرفته است. کائولن نیز به عنوان یک جاذب مؤثر با استفاده از روش‌های هیدروترمال توانایی حذف یون‌های فلزات سنگین مانند مس و سرب را نشان داده است. بتونیت نیز به عنوان یک ماده اولیه برای سنتز جاذب‌های با ظرفیت بالا به کار گرفته شده است. علاوه بر این، جاذب‌های سرامیکی پیشرفته مانند سرامیک‌های آلومینای مزوپور برای حذف یون‌های فلزات سنگین، کامپوزیت‌های ژئولیتی برای جذب

ترکیبات آلی فرار (VOC) از هوا، و کامپوزیت‌های کربن-سرامیک برای جذب دی‌اکسید کربن از گاز دودکش توسعه داده شده‌اند. همچنین، جاذب‌های ساخته شده از بیوچاکستر و کائولن برای حذف آلاینده‌های آلی و فلزات سنگین نیز مورد توجه قرار گرفته‌اند. در کنار این موارد، استفاده از تایرهای دست‌دوم برای تولید کربن فعال از طریق فرآیند پیرولیز به عنوان روشی پایدار برای تصفیه آب و هوا شناخته می‌شود. این جاذب‌ها به دلیل در دسترس بودن، پایداری و کارایی بالا، نقش مهمی در بهبود کیفیت محیط‌زیست ایفا می‌کنند (۲).

علیرغم تحقیقات گسترده در زمینه جذب یون‌های فلزات سنگین از پسماندهای صنعتی، هنوز چالش‌هایی در درک فرآیند جذب وجود دارد. برخی از این چالش‌ها شامل فقدان روش‌های استاندارد برای آزمایش ظرفیت جذب جاذب‌ها، تحقیقات محدود در شرایط دنیای واقعی، درک ضعیف از مکانیسم‌های اساسی جذب، دانش محدود در مورد پایداری و قابلیت بازیافت جاذب‌ها، تأثیرات زیست‌محیطی مواد جاذب، عدم توجه کافی به هزینه و مقیاس‌پذیری (۵) فرآیندها، و تحقیقات محدود در مورد حذف هم‌زمان چندین یون فلز سنگین هستند. برای حل این مسائل، تحقیقات بیشتری در زمینه بهینه‌سازی فرآیندها و ارزیابی جاذب‌ها در شرایط واقعی و با توجه به پایداری اقتصادی و زیست‌محیطی لازم است (۴).

هدف این پژوهش طراحی و ساخت یک جاذب ارزان قیمت و نوین برای تصفیه پساب‌های حاوی یون‌های فلزات سنگین است که به مسائل موجود در فرآیند جذب پاسخ دهد. اهداف اصلی پژوهش عبارتند از: بهبود انتخاب‌پذیری جاذب برای یون‌های

بخش تجربی

مواد اولیه

خاک رس طبیعی از شهر لالجین، استان همدان، تهیه شده است (خواص فیزیکوشیمیایی خاک رس طبیعی در جدول ۱ ارائه شده است). لاستیک‌های ضایعاتی خودرو از سطح شهر اصفهان تهیه شد. اسید نیتریک HNO_3 ، هیدروژن پراکسید، هیدروکلریک اسید، هیدروکسید سدیم، $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ، $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ از شرکت سیگما آلد ریچ خریداری شد.

فلزی خاص، افزایش ظرفیت جذب با استفاده از مواد متخلخل، تنظیم pH برای بهینه‌سازی فرآیند جذب در شرایط مختلف، کاهش هزینه‌ها با استفاده از مواد ارزان مانند خاک رس و لاستیک فرسوده، بازسازی و دفع آسان جاذب‌های مصرف شده، مدیریت یون‌های رقابتی از طریق پیش تصفیه، بهبود سینتیک جذب و کنترل دقیق فرآیند جذب برای دستیابی به راندمان بالا و بهینه‌سازی شرایط مختلف. این پژوهش با هدف کاهش هزینه‌ها، افزایش کارایی و به حداقل رساندن اثرات زیست‌محیطی انجام می‌شود.

جدول (۱): خواص فیزیکوشیمیایی خاک رس طبیعی

CEC *	CE**	pH	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+
(meq/100 g)	(μS)		(meq/100 g)	(meq/100 g)	(meq/100 g)	(meq/100 g)
28.36	750	8.3	18.31	9.14	0.62	0.81

* CEC: Cation exchange capacity

** CE: Electrical conductivity

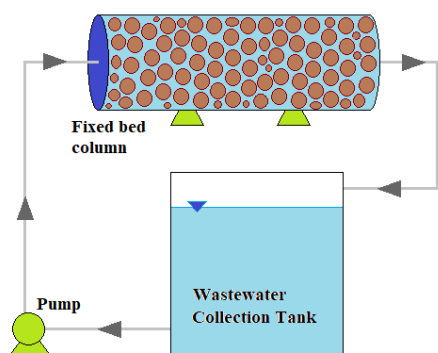
سه مرتبه با آب دوبار تقطیر شده شسته شد تا هیدروژن پراکسید حذف شود و در دمای 110°C به مدت ۲ ساعت در آون خلاء خشک شد. مواد خشک شده با حرارت دادن در کوره الکتریکی به مدت ۲ ساعت در یک بوته چینی سربسته در دمای 900°C فعال شد. پس از فعال سازی حرارتی، مواد با محلول ۱ مولار HCl برای حذف محتوای خاکستر تحت تصفیه قرار گرفت و سپس با آب دوبار تقطیر شسته شد. در پایان در دمای 100°C به مدت ۲۴ ساعت خشک شد. در این مطالعه، آزمایشات با دو نمونه از پساب حاوی یون سرب و کادمیم انجام شد، پساب با تهیه ی محلول از نمک نترات سرب و نترات کادمیم با آب دوبار تقطیر تهیه شد. مشخصات نمونه‌های پساب در جدول ۲ ارائه شده است.

تهیه جاذب و آماده سازی پساب

برای تهیه پودر لاستیک، قطعات لاستیک در یخچال دمای 80°C - به مدت یک ساعت قرار گرفت. سپس با استفاده از دستگاه مینی فرز توسن مدل A3258 سنگ‌زنی شد و توده بدست آمده جمع آوری شد. خاک رس در نسبت‌های مختلفی با پودر لاستیک مخلوط شد، سپس با اضافه کردن یخ خشک به مخلوط خاک رس و پودر لاستیک در داخل کاپ‌های آسیاب سیاره‌ای پر انرژی مدل PBM - 310 به مدت ۳۰ دقیقه با سرعت ۶۰۰ دور بر دقیقه آسیاب شد. با اضافه کردن آب مقطر به مخلوط رس و لاستیک، ملات تهیه شد و سپس بصورت کروی با قطر ۱ سانتی‌متر کره های جاذب ساخته شد. سرامیک‌های نانو کامپوزیت به مدت ۱۲ ساعت درون کوره الکتریکی با دمای 500°C قرار گرفت. سپس سرامیک‌ها برای حذف مواد آلی که احتمال دارد باقی مانده باشد به مدت ۱ ساعت در هیدروژن پراکسید نگهداری شد. سپس سرامیک‌ها

جدول (۲): مشخصات نمونه‌های پساب.

یونی، دما، زمان تماس، غلظت یون‌ها، سطح مواد جاذب، ترکیب شیمیایی جاذب و وجود سایر آلاینده‌ها قرار دارد. pH پایین‌تر معمولاً باعث جذب راحت‌تر یون‌ها می‌شود، در حالی که غلظت بالای یون‌ها و قدرت یونی بالا ممکن است رقابت برای جذب ایجاد کند. دما و زمان تماس نیز بر میزان جذب تاثیر می‌گذارند. در این پژوهش، مطابق جدول ۳ عوامل موثر شامل pH، دوز جاذب، دما، غلظت اولیه یون و زمان تماس هستند.



شکل (۱): شماتیک فرایند جذب.

یون	غلظت (mg L^{-1})	کدورت (NTU)	pH
Pb(II)	370	142	4.58
Cd(II)	370	134	4.55

طراحی تجهیز برای فرایند جذب ناپیوسته

آزمایش‌های جذب بر روی ستون بستر ثابت با جریان گردشی انجام شد. شکل ۱ شماتیک فرایند جذب را نشان می‌دهد. مطابق شکل ستون استوانه‌ای شکل برای نصب جاذب‌های کروی (سرامیک نانو کامپوزیت بهبود یافته با کربن فعال) به طول ۱۵ سانتی‌متر و قطر ۲ سانتی‌متر از جنس پلیکسی گلس طراحی و ساخته شد. سرامیک‌های نانوکامپوزیتی شبه اسفنجی در داخل این ستون نصب شد. پمپ کولر آبی (مدل البرز ۲۲۰ ولت، شرکت الکتروژن ایران) در پساب را در یک جریان چرخشی به داخل ستون هدایت کرد. در هر فرایند جذب ناپیوسته، ۱۰ لیتر پساب وارد ستون می‌شود. فرایند جذب یون‌های فلزات سنگین تحت تأثیر عواملی چون pH، قدرت

جدول (۳): دامنه تغییرات متغیرهای موثر در فرایند جذب در سطوح کد شده و غیر کد شده برای جذب یون‌های سرب و کادمیم.

متغیرها	سطوح				
pH	-2	-1	0	+1	+2
جرم جاذب (g)	3	4	6	8	9
دما ($^{\circ}\text{C}$)	20	50	110	70	200
غلظت اولیه (mg L^{-1})	25	30	40	50	55
زمان ماند (min)	5	104	302	500	600
	10	28	65	101	120
بازده حذف Pb(II)	$R_{\text{Pb}} (\%)$				
بازده حذف Cd(II)	$R_{\text{Cd}} (\%)$				

پاسخ

پیش‌بینی شده و بهینه‌سازی عوامل موثر بر بازده حذف یون‌های سرب و کادمیم در پساب‌های ساختگی و صنعتی قابل قبول هستند. همچنین شکل ۲ مقایسه پاسخ‌های تجربی و پیش‌بینی شده برای نمونه پساب حاوی سرب (الف) و کادمیم (ب) بر اساس مدل

برای نمونه پساب‌ها با توجه به جدول ۴ برای پساب حاوی سرب و پساب حاوی کادمیم، بر اساس ANOVA، مدل‌های R_{Pb} و R_{Cd} و F-value برای هر مدل معنی‌دار بود و نیز p-value برای آن‌ها کم‌تر از ۰/۰۰۰۱ بود. بنابراین، این مدل‌ها برای نتایج

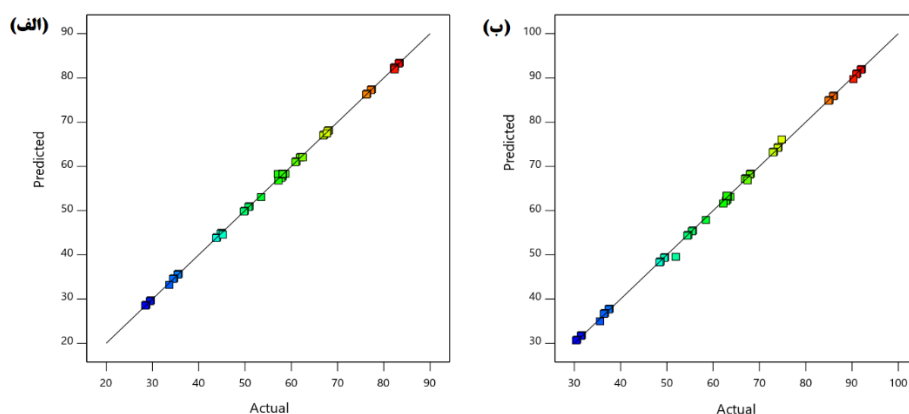
درجه دوم پاسخ سطح در طراحی آزمایش ارائه می-

دهد.

جدول (۴): تحلیل ANOVA مدل درجه دوم پاسخ سطح برای بازده جذب سرب و کادمیم در نمونه پساب صنعتی.

پساب حاوی سرب	Sum of Squares	Degree of freedom	Mean Square	F-value	p-value	
Model	12112.70	20	605.63	5070.62	< 0.0001	significant
X ₁	0.3650	1	0.3650	3.06	0.0910	significant
X ₂	328.50	1	328.50	2750.34	< 0.0001	significant
X ₃	9.13	1	9.13	76.40	< 0.0001	significant
X ₄	9605.38	1	9605.38	80420.21	< 0.0001	significant
X ₅	2126.75	1	2126.75	17806.00	< 0.0001	significant
x ₁ ²	1.24	1	1.24	10.37	0.0032	significant
x ₂ ²	1.24	1	1.24	10.37	0.0032	significant
x ₃ ²	1.24	1	1.24	10.37	0.0032	significant
x ₄ ²	1.24	1	1.24	10.37	0.0032	significant
x ₅ ²	11.87	1	11.87	99.39	< 0.0001	significant
Residual	3.46	29	0.1194			
Lack of Fit	2.59	22	0.1179			
Pure Error	0.8692	7	0.1242			
Cor Total	12116.16	49				

پساب حاوی کادمیم	Sum of Squares	Degree of freedom	Mean Square	F-value	p-value	
Model	15371.88	20	768.59	1840.16	< 0.0001	significant
X ₂	328.50	1	328.50	786.49	< 0.0001	significant
X ₃	9.13	1	9.13	21.85	< 0.0001	significant
X ₄	12156.81	1	12156.81	29105.73	< 0.0001	significant
X ₅	2846.86	1	2846.86	6815.92	< 0.0001	significant
x ₁ ²	2.32	1	2.32	5.55	0.0254	significant
x ₂ ²	2.32	1	2.32	5.55	0.0254	significant
x ₃ ²	2.32	1	2.32	5.55	0.0254	significant
x ₄ ²	2.32	1	2.32	5.55	0.0254	significant
Residual	12.11	29	0.4177			
Lack of Fit	12.05	22	0.5476			
Pure Error	0.0662	7	0.0095			
Cor Total	15383.99	49				

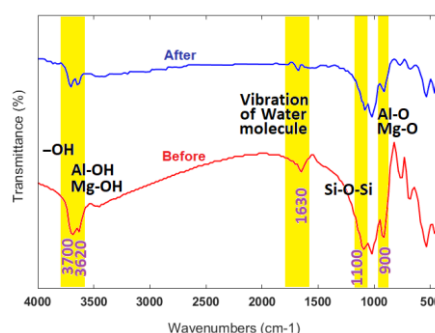


شکل (۲): مقایسه پاسخ‌های تجربی و پیش‌بینی شده برای نمونه پساب حاوی سرب (الف) و کادمیم (ب).

نتایج و بحث

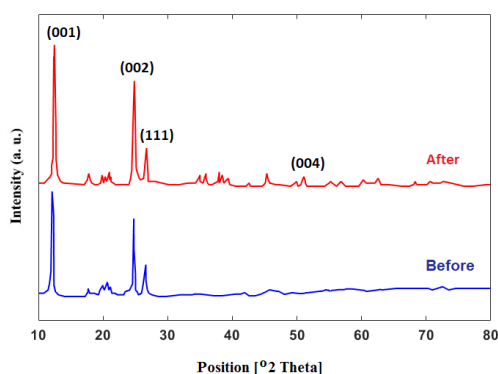
شناسایی و اندازه‌گیری

طبق شکل ۳، طیف FT-IR سرامیک نانوکامپوزیت قبل و بعد از بهبود یافتن با نانو ذرات کربن فعال ارائه شده است. مطابق با نتایج گروه‌های عاملی به شرح زیر شناسایی شد: یک قله وسیع در حدود $3700-3600\text{ cm}^{-1}$ که مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های هیدروکسیل (-OH) موجود در کائولینیت و سایر کانی‌های رسی است (۶). یک قله قوی در حدود 3620 cm^{-1} که مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های Al-OH و Mg-OH در رس کائولینیت و سایر کانی‌های رسی است (۷). قله‌ای در حدود 1630 cm^{-1} که مربوط به ارتعاش خمشی مولکول‌های آب جذب شده روی سطح خاک رس است. قله 1100 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی Si-O-Si در شبکه کائولینیتی است (۸). قله‌ای در حدود 900 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای Al-O و Mg-O در شبکه کائولینیتی است (۹).



شکل (۳): طیف FT-IR نانوکامپوزیت بهبود یافته با کربن فعال، قبل و بعد از افزودن کربن فعال.

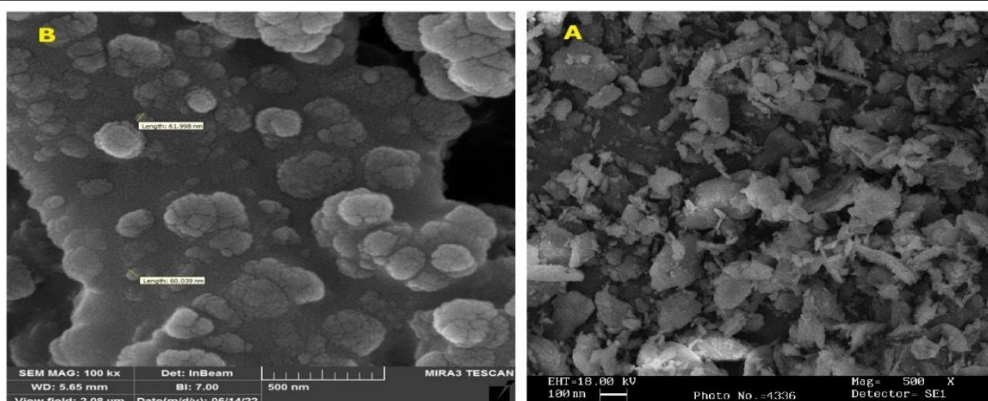
کائولن در الگوی XRD کامپوزیت وجود دارد. این قله‌ها با بازتاب‌های (۰۰۱) و (۰۰۲) کائولن مرتبط هستند که با ساختار کریستالی این کانی مطابقت دارند. جزء کربنی کامپوزیت قله‌ها شدیدتر در الگوی XRD بین ۲۰ تا ۳۰ درجه نشان می‌دهد که با ماهیت آمورف کربن مطابقت دارد. وجود هر دو کائولن و کربن در کامپوزیت منجر به همپوشانی پیک‌ها در الگوی XRD می‌شود. شاخص‌های میلر (۰۱۱)، (۰۰۴)، (۰۰۱) و (۰۰۲) معمولاً با قله‌های پراش در الگوهای XRD سرامیک بهبود یافته مشاهده شد، اما حضور و موقعیت آن‌ها در الگوی XRD یک کامپوزیت کربن-کائولن به ساختار بلوری بستگی دارد (۱۱ و ۱۰).



شکل (۴): منحنی پراش اشعه ایکس از سرامیک حاصل از خاک رس و سرامیک نانوکامپوزیت بهبود یافته با کربن فعال

بر اساس تجزیه و تحلیل BET، متوسط سطح سرامیک نانوکامپوزیت بهبود یافته با کربن فعال $120/76\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ به دست آمد و حجم کل منافذ $723/56\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ محاسبه شد. به منظور مطالعه مورفولوژی سرامیک نانوکامپوزیت، عکس FE-SEM در شکل ۵ ارائه شده است. نانوذرات کربن فعال در سرامیک رسی اطراف فضاهای متخلخل با قطر متوسط ۱۰۰ نانومتر مشاهده شد.

مطابق شکل ۴ سرامیک تهیه شده از خاک رس به طور کلی، قله‌های تیز در زوایای کم در الگوی XRD

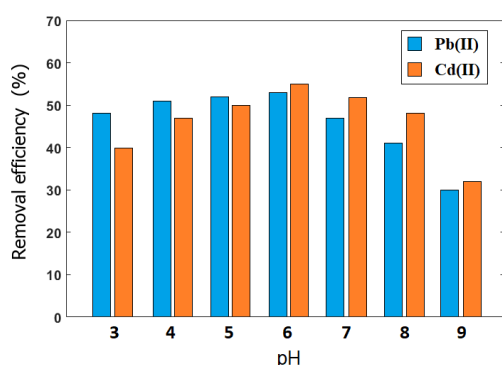


شکل (۵): تصویر FE-SEM از پودر نانو خاک رس و لاستیک (الف) و سرامیک نانو کامپوزیت بهبود یافته با کربن فعال (ب).

اثر pH

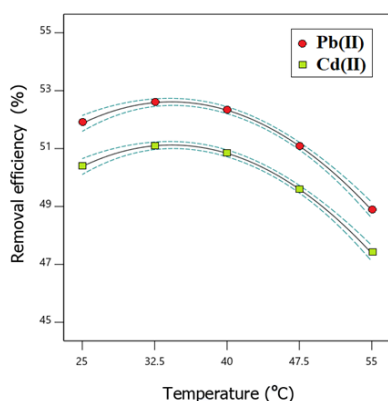
تأثیر pH بر فرآیند جذب یون‌های فلزات سنگین مانند سرب (Pb) و کادمیوم (Cd) به طور پیچیده‌ای تحت تأثیر نوع جاذب و وضعیت یونیزاسیون فلزات قرار دارد. در سطوح pH پایین، گروه‌های عاملی سطحی جاذب مانند کربوکسیلیک و فنلی ممکن است پروتونه شوند و بار مثبت پیدا کنند، که این بار مثبت می‌تواند از طریق برهمکنش‌های الکترواستاتیکی جذب یون‌های فلزات سنگین با بار منفی را تسهیل کند (۱۲). همچنین، یون‌های فلزات سنگین در این شرایط معمولاً به صورت یون‌های آزاد محلول موجود هستند که این امر فرایند جذب را آسان‌تر می‌کند. در مقابل، در سطوح pH بالا، پروتون‌زدایی گروه‌های عاملی سطحی باعث ایجاد بار منفی می‌شود که می‌تواند جذب یون‌های فلزات سنگین با بار منفی را کاهش دهد. علاوه بر این، در pH بالا، یون‌های فلزات سنگین مانند Pb و Cd ممکن است کمپلکس‌های هیدروکسیدی تشکیل دهند که تعامل آن‌ها با سطح جاذب را محدود می‌کند (۱۳). محدوده pH بهینه برای جذب یون‌های فلزات سنگین به ویژگی‌های جاذب بستگی دارد. به عنوان مثال، جاذب‌های مبتنی بر کربن

فعال معمولاً در pH خنثی تا کمی اسیدی ظرفیت جذب بالاتری دارند، در حالی که جاذب‌های مبتنی بر کیتوزان در pH کمی قلیایی عملکرد بهتری نشان می‌دهند. همچنین، وضعیت یونیزاسیون یون‌های فلزات سنگین، مانند تشکیل کمپلکس‌های هیدروکسید برای کادمیوم، می‌تواند تأثیر زیادی بر فرآیند جذب داشته باشد. در این مطالعه، مطابق شکل ۶ نتایج نشان می‌دهد که با افزایش pH از ۳ به ۶، راندمان جذب به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد و پس از pH ۶، کاهش راندمان مشاهده می‌شود. بنابراین، pH ۶ به عنوان شرایط بهینه برای جذب این یون‌ها تعیین شد.



شکل (۶): اثر pH بر راندمان حذف یون‌های Pb (II) و Cd (II) در پساب در شرایط دمایی ۴۰ °C، مقدار جاذب ۱۱۰ گرم، زمان تماس ۶۵ دقیقه و غلظت اولیه یون‌های سرب و کادمیوم در هر نمونه ۳۰۲/۵ میلی گرم بر لیتر

اثر دما

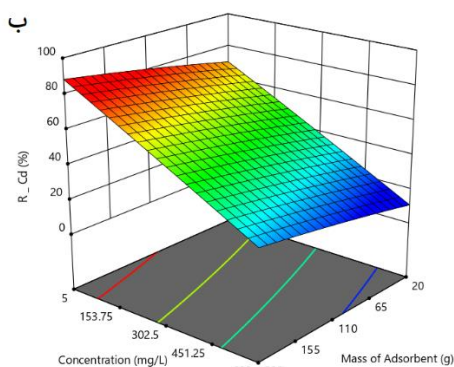
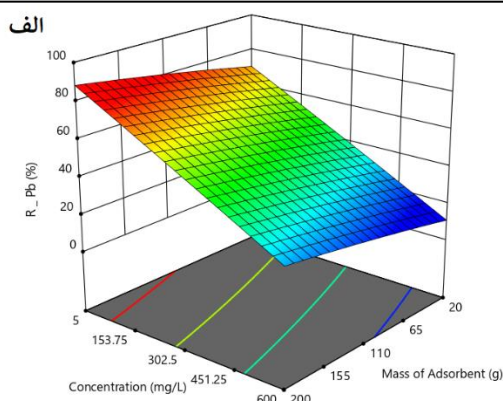


شکل (۷): اثر دما بر راندمان جذب یون‌های سرب و کادمیم در شرایط pH 6 مقدار جاذب ۱۱۰ گرم، زمان تماس ۶۵ دقیقه و غلظت اولیه یون‌های سرب و کادمیم در هر نمونه ۳۰۲/۵ میلی‌گرم بر لیتر در پساب

اثر دوز جاذب و غلظت اولیه یون‌های فلزات سنگین

مقدار جرم جاذب با راندمان حذف یون‌های فلزات سنگین نسبت مستقیم دارد. با افزایش مقدار جرم جاذب، سطح موجود برای جذب نیز افزایش می‌یابد که منجر به حذف موثرتر یون‌های فلزات سنگین می‌شود. با این حال، افزایش مقدار جرم جاذب فراتر از یک نقطه خاص ممکن است منجر به بهبود قابل توجهی در راندمان حذف نشود و حتی ممکن است منجر به هزینه بالاتر فرآیند جذب شود (۱۶). غلظت اولیه یون‌های فلزات سنگین با راندمان حذف یون‌های فلزات سنگین نسبت معکوس دارد. با افزایش غلظت اولیه یون‌های فلزات سنگین، محل‌های جذب روی سطح جاذب اشباع شده و راندمان حذف کاهش می‌یابد. بنابراین، غلظت اولیه بالاتر یون‌های فلزات سنگین نیازمند مقدار بیش‌تری از جرم جاذب یا زمان تماس طولانی‌تر برای دستیابی به راندمان حذف مشابه با غلظت اولیه کم‌تر یون‌های فلز سنگین است (۱۷).

تأثیر دما بر فرآیند جذب یون‌های فلزات سنگین از پساب‌های صنعتی بستگی به نوع جاذب و ماهیت واکنش جذب دارد. در فرآیند جذب فیزیکی، که معمولاً گرمازا است، افزایش دما باعث کاهش ظرفیت جذب جاذب می‌شود، زیرا این امر منجر به کاهش در دسترس بودن محل‌های جذب می‌گردد (۱۴). این اثر به ویژه در جاذب‌های کم‌هزینه مانند کربن فعال، زئولیت و خاک رس مشاهده می‌شود. در مقابل، در جذب شیمیایی که فرآیند گرماگیر است، افزایش دما به دلیل افزایش انرژی واکنش‌های شیمیایی، ظرفیت جذب را افزایش می‌دهد. این پدیده به‌ویژه در جاذب‌های گران‌قیمت مانند رزین‌های تبادل یونی و پلیمرهای عامل‌دار برجسته است (۱۵). در جذب بیولوژیکی نیز، فعالیت میکروبی که عامل جذب است، با افزایش دما تا یک نقطه بهینه افزایش می‌یابد، اما فراتر از آن، فعالیت میکروبی کاهش یافته و ظرفیت جذب نیز کاهش می‌یابد. مطابق شکل ۷ نتایج آزمایشات نشان می‌دهد که با افزایش دما از ۲۵ °C به ۴۰ °C، ظرفیت جذب یون‌های سرب و کادمیم در نمونه پساب افزایش یافته است (۴). با این حال، دماهای بالاتر از ۴۰ °C منجر به کاهش بازده جذب می‌شود. این تغییرات نشان می‌دهد که در دماهای بالا، با باز شدن منافذ نانوکامپوزیت سرامیکی، مکان‌های فعال برای جذب یون‌ها بهتر در دسترس قرار می‌گیرند، اما پس از دمای ۴۰ °C، راندمان جذب کاهش می‌یابد. بنابراین، بهینه‌سازی دما برای هر جاذب خاص و یون فلز سنگین می‌تواند به افزایش راندمان جذب کمک کند.



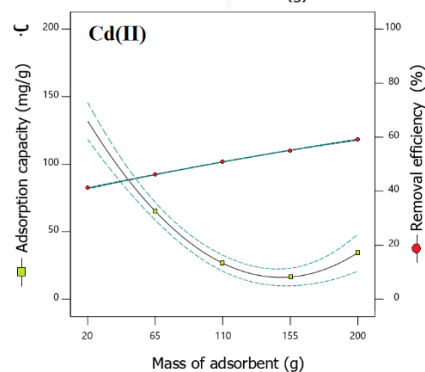
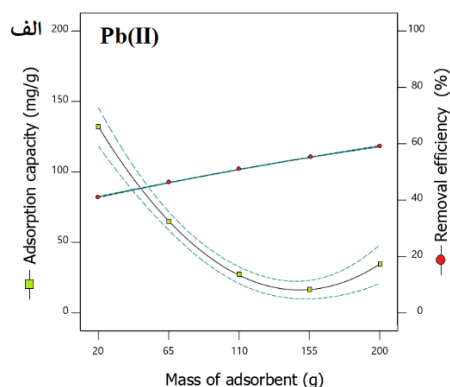
شکل (۹): تأثیر مقدار جرم جاذب و غلظت اولیه یون بر بازده جذب یون‌های سرب (الف) و کادمیم (ب)، در دمای 40°C ، زمان تماس ۶۵ دقیقه و pH ۶.

اثر زمان ماند و مدل‌های جنبشی

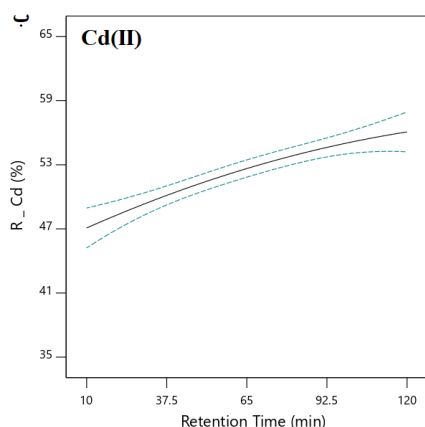
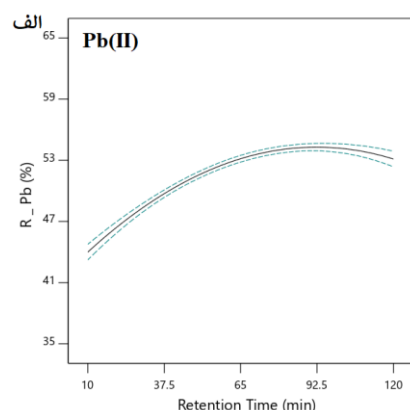
زمان تماس تأثیر قابل توجهی بر کارایی فرآیند جذب یون‌های فلزات سنگین دارد. زمان تماس بهینه برای فرآیند جذب موثر باید با متعادل کردن جذب سریع اولیه، تعادل جذب، و خطر اشباع بیش از حد و سایر مشکلات عملیاتی تعیین شود. زمان تماس بهینه ممکن است بسته به ماده جاذب خاص، غلظت یون-های فلزات سنگین در فاضلاب و شرایط عملیاتی متفاوت باشد (۱۸). تأثیر زمان تماس بر فرآیند جذب را می‌توان به صورت زیر توضیح داد:

جذب سریع اولیه: در مراحل اولیه فرآیند جذب، ماده جاذب دارای مکان‌های جذب متعددی است و غلظت بالایی از یون‌های فلزات سنگین در فاضلاب وجود

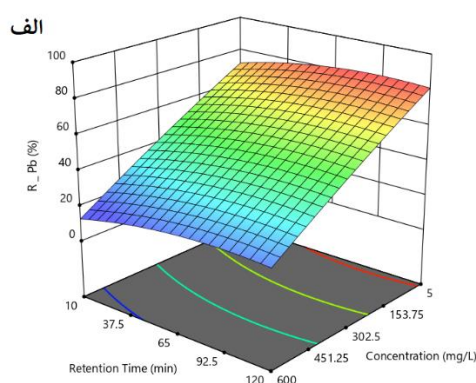
مطابق شکل ۸ با افزایش مقدار جرم جاذب بازده جذب افزایش می‌یابد، اما ظرفیت جذب کاهش می‌یابد. زیرا مکان‌های فعال تکمیل نشده باقی می‌ماند، همچنین بر هم کنش دو متغیر جرم جاذب و غلظت اولیه یون‌ها در شکل ۹ نشان می‌دهد تأثیر افزایش جرم جاذب رابطه مستقیم و افزایش غلظت یون‌های سرب و کادمیم رابطه معکوس با بازده جذب دارد. برای انتخاب بهینه‌ترین مقدار دوز جاذب می‌بایست به مقدار ظرفیت جذب توجه داشت، بنابراین مقدار جرم جاذب باید به گونه‌ای انتخاب شود که ظرفیت جذب در حد قابل قبولی باشد.



شکل (۸): تأثیر مقدار جرم جاذب بر بازده جذب و ظرفیت جذب یون‌های سرب (الف) و کادمیم (ب) از پساب در غلظت اولیه یون‌ها $30.2/5$ میلی گرم بر لیتر، دما 40°C ، pH ۶ و زمان تماس ۶۵ دقیقه



شکل (۱۰): تأثیر زمان تماس جاذب و پساب بر بازده جاذب توسط جاذب سرامیکی نانوکامپوزیت در پساب سرب (الف) و کادمیم (ب) در غلظت اولیه ۳۰۲/۵ میلی گرم بر لیتر در شرایط دمایی ۴۰ °C، pH ۶، مقدار جاذب ۱۱۰ گرم.



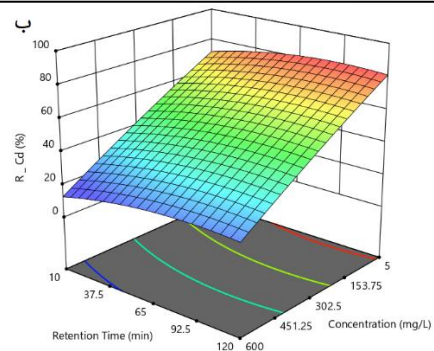
دارد. در نتیجه، جذب سریع یون‌های فلزات سنگین روی جاذب وجود دارد و راندمان جذب به سرعت افزایش می‌یابد. این مرحله به طور کلی در چند دقیقه اول زمان تماس کامل می‌شود (۱۹).

تبادل جذب: پس از جذب سریع اولیه، غلظت یون‌های فلزات سنگین در فاضلاب کاهش می‌یابد و تعداد مکان‌های جذب موجود روی جاذب نیز کاهش می‌یابد. فرآیند جذب کند می‌شود و به تعادل می‌رسد. جایی که سرعت جذب برابر با سرعت دفع می‌شود. در این مرحله افزایش زمان تماس منجر به افزایش قابل توجهی در راندمان جذب نمی‌شود (۲۰).

زمان تماس طولانی مدت: در زمان‌های تماس طولانی مدت، خطر اشباع بیش از حد وجود دارد، جایی که مکان‌های جذب روی مواد جاذب کاملاً اشغال می‌شوند و منجر به کاهش راندمان جذب می‌شوند. علاوه بر این، زمان تماس طولانی تر ممکن است منجر به مشکلات عملیاتی دیگری مانند رسوب، گرفتگی و پوسته پوسته شدن سیستم جذب شود (۲۱). مطابق شکل ۱۰ (الف) و (ب) برای نمونه پساب نتایج آزمایشات نشان داد که در زمان ماند ۶۵ دقیقه با جرم جاذب ۱۱۰ گرم و غلظت اولیه یون‌های سرب و کادمیم ۳۰۲/۵ میلی گرم بر لیتر، راندمان جذب به بیش از ۵۰٪ رسید در حالی که پس از آن راندمان جذب افزایش چشم گیری نداشته است. با کاهش غلظت اولیه یون‌ها، بازده جذب با گذشت زمان افزایش می‌یابد. بر همکنش اثر زمان تماس و غلظت اولیه در شکل ۱۱ آمده است. بنابراین با توجه به نتایج آزمایشات می‌توان زمان ۶۵ دقیقه را به عنوان زمان تعادل در نظر گرفت.

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (2)$$

در اینجا q_e و q_t (mg g^{-1}) به ترتیب ظرفیت جذب در حالت تعادل و در زمان t (min) هستند. متغیرهای k_1 (min) و k_2 (mg (g min)^{-1}) به ترتیب ثوابت سرعت در مدل‌های شبه مرتبه اول و دوم هستند. ثابت‌های سرعت در مدل‌های سینتیکی در جدول ۵ ارائه شده است. داده‌های سینتیکی جذب یون‌های Pb (II) و Cd (II) با سرامیک نانوکامپوزیتی با استفاده از مدل سینتیکی شبه مرتبه اول به خوبی برازش داده شد ($R^2 > 0.95$)، همچنین داده‌های مدل انتشار درون ذره با ضریب همبستگی بیش از ۰/۹۵ نشان داد که جذب به جای جذب سطحی با انتشار درون ذره ای ادامه می‌یابد.



شکل (۱۱): تأثیر همزمان غلظت اولیه یون‌ها و زمان تماس بر بازده جذب توسط جاذب سرامیکی نانوکامپوزیت در پساب سرب (الف) و کادمیم (ب) در غلظت اولیه ۳۰۲/۵ میلی‌گرم بر لیتر در شرایط دمایی 40°C ، pH ۶، مقدار جاذب ۱۱۰ گرم.

مدل‌های شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برای برازش داده‌های سینتیکی، به ترتیب مطابق با معادلات (۱) و (۲) استفاده شد (۲۲):

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k_1}{2.303}\right)t \quad (1)$$

جدول (۵): داده‌های مطالعه سینتیکی جذب.

مدل	$q_{\max}$ (mg g^{-1})	مدل شبه مرتبه اول			مدل شبه مرتبه دوم		
		q_e (mg g^{-1})	K_1 (min^{-1})	R^2	q_e (mg g^{-1})	K_2 ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	R^2
Pb(II)	118.14	150.92	0.032	0.972	43.89	0.0008	0.769
Cd(II)	109.35	123.32	0.028	0.978	52.24	0.0006	0.823

محلول به صورت ریاضی شکل می‌گیرد. تعادل جذب به وسیله ایزوترم لانگمویر باعث تشکیل منحنی‌هایی مانند ایزوترم لانگمویر شده و این منحنی‌ها معمولاً نشان‌دهنده میزان جذب مواد توسط جاذب در شرایط مختلف هستند (۲۴ و ۲۳).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b q_{\max}} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (3)$$

مدل ایزوترم فروندلیچ برخلاف مدل لانگمویر، فرضیه‌ای از وجود چندین لایه از سطح جاذب را در نظر می‌گیرد. این مدل به ویژه برای سطوح جاذب ناهمگن و تغییرات مکانیزم‌های جذب در طول زمان

ایزوترم‌های جذب

ایزوترم‌های جذب لانگمویر و فروندلیچ دو مدل مهم در تحلیل فرآیند جذب مواد از محلول‌ها توسط جاذب‌ها هستند. این دو مدل به شکل‌های مختلفی رفتار جذب مواد را در سطح جاذب توصیف می‌کنند (۲۳). ایزوترم لانگمویر یک مدل معروف و پر استفاده در تحلیل فرآیند جذب است. این مدل بر اساس فرضیه‌ای از یکسان بودن تمام مکان‌های فعال در سطح جاذب در نظر گرفته می‌شود. به عبارت دیگر، فرض می‌شود که سطح جاذب یکنواخت و همگن است. در این مدل، رابطه‌ای بین مقدار جذب و غلظت مواد در

مواد و تعیین پارامترهای مرتبط با آن را ارائه کنند. داده‌های جذب تعادلی بر اساس مدل‌های ایزوترم جذب مختلف، شامل مدل‌های ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ برازش شدند. بر اساس محاسبات متغیرها و ثابت‌های مدل‌های ایزوترم (جدول ۶)، داده‌ها به خوبی با مدل لانگمویر مطابقت دارند ($R^2 > 0.98$). همچنین ظرفیت جذب به دست آمده از مدل لانگمویر نسبت به مدل ایزوترم فروندلیچ به ظرفیت جذب واقعی جاذب نانوکامپوزیت نزدیک‌تر است.

مفید است. در این مدل، رابطه‌ای بین مقدار جذب و غلظت مواد در محلول تعریف می‌شود که به نحوی توانایی مدل‌سازی انواع مختلف جذب را ارائه می‌دهد.

$$\log \frac{C_e}{q_e} = \left(-1 + \frac{1}{n}\right) \log C_e + \log k_f \quad (4)$$

هر دو ایزوترم جذب لانگمویر و فروندلیچ در تحقیقات مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرند. انتخاب مدل مناسب وابسته به نوع سطح جاذب، ویژگی‌های مواد جاذب و محلول، و شرایط آزمایش است. این ایزوترم‌ها می‌توانند به ما درک بهتری از فرآیند جذب

جدول (۶): ایزوترم جذب لانگمویر و فروندلیچ در فرایند جذب یون‌های Cd(II) و Pb(II)

نمونه	لانگمویر			فروندلیچ		
	q_{max} ($mg\ g^{-1}$)	b ($L\ mg^{-1}$)	R^2	K_F ($mg\ g^{-1}$)	n	R^2
Pb (II)	277.78	0.0498	0.998	25.749	1.982	0.918
Cd (II)	357.14	0.0054	0.983	4.086	1.267	0.937

در جاذب باید مورد توجه قرار گیرد. در فرآیند جذب یون‌های فلزات سنگین، تأثیر پارامترهایی مانند pH، دما، مقدار جاذب، غلظت اولیه یون‌ها و زمان ماند به‌طور قابل توجهی بر راندمان جذب تأثیر دارند. نتایج نشان داد که بهینه‌سازی pH به ۶، دما در محدوده ۳۳-۳۸ درجه سانتی‌گراد، و زمان ماند ۱۰۱ دقیقه منجر به حداکثر راندمان جذب می‌شود. در مجموع، جاذب سرامیکی نانوکامپوزیت اصلاح‌شده با کربن فعال، به‌عنوان یک ماده با ویژگی‌های شیمیایی، مکانیکی و ساختاری مناسب، می‌تواند در فرآیندهای تصفیه پساب‌های صنعتی و جذب یون‌های فلزات سنگین مورد استفاده قرار گیرد.

منابع

[1] Mohammadi, F., Mohammadi, T.,

نتیجه‌گیری

نتایج این پژوهش نشان می‌دهند که جاذب سرامیکی نانوکامپوزیت اصلاح‌شده با کربن فعال به‌عنوان ماده‌ای با پایداری شیمیایی و خصوصیات مکانیکی مناسب برای کاربردهای جذب یون‌های فلزات سنگین از پساب‌های صنعتی قابلیت‌های خوبی از خود نشان داده است. آنالیزهای FTIR، XRD، BET و FESEM، نشان‌دهنده بهبود ساختار و مورفولوژی جاذب پس از افزودن نانوذرات کربن فعال به سرامیک بوده و نتایج آزمایشات پایداری شیمیایی آن در برابر محلول‌های اسیدی و قلیایی نیز مثبت ارزیابی شد. علاوه بر این، افزایش مقدار کربن فعال در نانوکامپوزیت تأثیر منفی بر مقاومت مکانیکی داشته است که در انتخاب مقدار بهینه نانوذرات کربن فعال

- silicates and zeolites from construction and demolition waste materials, *J. Clean. Prod.* 348. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131346>.
- [11] Ech-Charef, A., Dekayir, A., Jordán, G., Rouai, M., Chabli, A., Qarbous, A., El Houfy, F.Z., 2023, Soil heavy metal contamination in the vicinity of the abandoned Zeïda mine in the Upper Moulouya Basin, Morocco. Implications for airborne dust pollution under semi-arid climatic conditions, *J. African Earth Sci.* 198. <https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2022.1048>.
- [12] Okoye-Chine, C.G., Moyo, M., Liu, X., Hildebrandt, D., 2019, A critical review of the impact of water on cobalt-based catalysts in Fischer-Tropsch synthesis, *Fuel Process. Technol.* 192 105–129. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.04.006>.
- [13] Tan, J., Yi, H., Zhang, Z., Meng, D., Li, Y., Xia, L., Song, S., Wu, L., Sánchez, R.M.T., Farias, M.E., 2022, Montmorillonite facilitated Pb(II) biomineralization by *Chlorella sorokiniana* FK in soil, *J. Hazard. Mater.* 423. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.12700>.
- [14] Kulkarni, V.V., Golder, A.K., Ghosh, P.K., 2018, Synthesis and characterization of carboxylic cation exchange bio-resin for heavy metal remediation, *J. Hazard. Mater.* 341 207–217. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.07.043>.
- [15] Ajiboye, T.O., Oyewo, O.A., Onwudiwe, D.C., 2021, Simultaneous removal of organics and heavy metals from industrial wastewater: A review, *Chemosphere.* 262 128379. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128379>.
- [16] Kundu, K., Afshar, A., Katti, D.R., Edirisinghe, M., Katti, K.S., 2021, Composite nanoclay-hydroxyapatite-polymer fiber scaffolds for bone tissue engineering manufactured using pressurized gyration, *Compos. Sci. Technol.* 202 108598. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2020.108598>.
- [17] Liu, X., Pang, H., Liu, X., Li, Q., Zhang, N., Mao, L., Qiu, M., Hu, B., Yang, H., Wang, X., Liu, X., Pang, H., Liu, X., Li, Q., Zhang, N., Mao, N., Qiu, M., Hu, B., Yang, H., Wang, X., 2021, Orderly Porous Covalent Organic Frameworks-based Materials: Superior Adsorbents for Pollutants Removal 2017, *Optimal conditions of porous ceramic membrane synthesis based on alkali activated blast furnace slag using Taguchi method, Ceram. Int.* 43 14369–14379. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.07.19>.
- [2] Yadav, V.B., Gadi, R., Kalra, S., 2019, Clay based nanocomposites for removal of heavy metals from water: A review, *J. Environ. Manage.* 232 803–817. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.11.1>.
- [3] Tomei, D., Mosca Angelucci, A.J., Daugulis, 2016, Towards a continuous two-phase partitioning bioreactor for xenobiotic removal, *J. Hazard. Mater.* 317 403–415. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.05.092>.
- [4] Akbarzadeh, M.J., Hashemian, S., Mokhtarian, N., 2020, Study of Pb(II) removal ZIF@NiTiO₃ nanocomposite from aqueous solutions, *J. Environ. Chem. Eng.* 8 103703. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103703>.
- [5] Tajuddin, M.F., Al-Gheethi, A., Mohamed, R., Noman, E., Talip, B.A., Bakar, A., 2020, Optimizing of heavy metals removal from car wash wastewater by chitosan-ceramic beads using response surface methodology, *Mater. Today Proc.* 31 43–47. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.085>.
- [6] Sao, K., Pandey, M., Pandey, P.K., Khan, F., 2017, Highly efficient biosorptive removal of lead from industrial effluent, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24 18410–18420. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9413-7>.
- [7] Nodeh, Z.P., Beni, A.A., Moghadam, A.J., 2023, Development of evaporation technique for concentrating lead acid wastewater from the battery recycling plant, by nanocomposite ceramic substrates and solar/wind energy, *J. Environ. Manage.* 328 116980. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.116980>.
- [8] Wang, P., Sun, Q., Y. Zhang, Y., J. Cao, J., 2019, Synthesis of zeolite 4A from kaolin and its adsorption equilibrium of carbon dioxide, *Materials (Basel).* 12 1–12. <https://doi.org/10.3390/ma12091536>.
- [9] Wang, P., Sun, Q., Zhang, Y., Cao, J., 2020, Effective removal of methane using nano-sized zeolite 4A synthesized from kaolin, *Inorg. Chem. Commun.* 111 107639. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2019.107639>.
- [10] Hernández-Palomares, A., Espejel-Ayala, F., 2022, Precipitated silica, alkali

- Afeworki, M., Calabro, D., Deckman, H., Ruthven, D., 2020, Microporous and Mesoporous Materials Adsorption of CO₂ on high silica MFI and DDR zeolites: Structural defects and differences between adsorbent samples, *Microporous Mesoporous Mater.* 294 109818. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109818>.
- from Aqueous Solutions Orderly Porous Covalent Organic Frameworks-based Materials: Superior Adsorbents for Pollutants Removal from Aqueous Solutions, *Innov.* 2 100076. <https://doi.org/10.1016/j.xinn.2021.100076>.
- [18] Mnasri-Ghnimi, S., Frini-Srasra, N., 2019, Removal of heavy metals from aqueous solutions by adsorption using single and mixed pillared clays, *Appl. Clay Sci.* 179 (2019) 105151. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105151>.
- [19] Mouiya, M., Abourriche, A., Bouazizi, A., Benhammou, A., El Hafiane, Y., Abouliatim, Y., Nibou, L., Oumam, M., Ouammou, M., Smith, A., Hannache, H., 2018, Flat ceramic microfiltration membrane based on natural clay and Moroccan phosphate for desalination and industrial wastewater treatment, *Desalination.* 427 42–50. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.11.005>.
- [20] Mouiya, M., Bouazizi, A., Abourriche, A., Benhammou, A., El Hafiane, Y., Ouammou, M., Abouliatim, Y., Younssi, S.A., Smith, A., Hannache, H., 2019, Fabrication and characterization of a ceramic membrane from clay and banana peel powder: Application to industrial wastewater treatment, *Mater. Chem. Phys.* 227 291–301. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.02.011>.
- [21] Padilla-Ortega, E., Leyva-Ramos, R., Flores-Cano, J. V., 2013, Binary adsorption of heavy metals from aqueous solution onto natural clays, *Chem. Eng. J.* 225 535–546. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.04.011>.
- [22] Sáez, P., Dinu, I.A., Rodríguez, A., Gómez, J.M., Lazar, M.M., Rossini, D., Dinu, M.V., 2020, Composite cryo-beads of chitosan reinforced with natural zeolites with remarkable elasticity and switching on/off selectivity for heavy metal ions, *Int. J. Biol. Macromol.* 164 2432–2449. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.08.00>.
- [23] Muñoz, J.A., Mata, Y.N., Blázquez, A. Ballester, M.L., González, F., 2008, Characterization of the biosorption of cadmium, lead and copper with the brown alga *Fucus vesiculosus*, *J. Hazard. Mater.* 158 316–323. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.01.084>.
- [24] Vidoni, A., Ravikovitch, P.I.,

“Research article”

One-Pot Multicomponent Synthesis of Chromeno-Pyrido-Pyrimidinones Using Zirconium-Based Heterogeneous Catalyst

Fateme Khojaste¹, Nahid Shajari^{1,*}, Parvin Eskandari¹, Mohammad Reza Farahpour², and Hooriye Yahyaei¹

¹Department of Chemistry, Za.C., Islamic Azad University, Zanjan, Iran

² Department of Clinical Sciences, Faculty of Veterinary Medicine, Ur.C., Islamic Azad University, Urmia, Iran

*Corresponding author: Na.Shajari@iau.ac.ir

(Received: 01 March 2025, Accepted: 07 June 2025)

Abstract

In this study, a green and efficient method for the synthesis of 7-aryl 6H,7H-chromeno [4,3-d] pyrido [1,2-a] pyrimidin-6-one derivatives using a heterogeneous zirconium-based catalyst, $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, has been presented. In this method, a one-pot three-component reaction between hydroxycoumarin, aromatic aldehydes, and 2-aminopyridine was carried out in ethanol under reflux conditions. These reactions, with short reaction times and high yields, led to the formation of the desired products. The structures of the synthesized compounds were confirmed by infrared (IR) spectroscopy and nuclear magnetic resonance (NMR) analysis. In addition to reducing the number of reaction steps, this method utilizes environmentally friendly catalysts, aligning with the goals of green chemistry and sustainable development, and offers a suitable alternative to existing methods.

Conflict of interest: None declared.

Keywords: Multicomponent Reactions, Heterogeneous Catalyst, Pyrido-Pyrimidines, Green Synthesis



سنتز چندجزئی تک ظرفی مشتقات کرومنو-پیریدو-پیریمیدینون با استفاده از کاتالیست

هتروژنی مبتنی بر زیرکونیوم

فاطمه خجسته^۱، ناهید شجری^{۱*}، پروین اسکندری^۱، محمدرضا فرهپور^۲ و حوریه یحیایی^۱

^۱ گروه شیمی، واحد زنجان، دانشگاه آزاد اسلامی، زنجان، ایران

^۲ گروه دامپزشکی، واحد ارومیه، دانشگاه آزاد اسلامی، ارومیه، ایران

* نویسنده مسئول مکاتبات: Na.Shajari@iau.ac.ir

(دریافت مقاله: ۱۴۰۳/۱۲/۱۱، پذیرش نهایی: ۱۴۰۴/۰۳/۱۷)

چکیده

در این مطالعه، روشی سبز و کارآمد برای سنتز مشتقات ۷-آریل-H6، H7-کرومنو[d-3, 4] پیریدو[a-2, 1] پیریمیدین ۶-اون با استفاده از کاتالیست هتروژنی مبتنی بر زیرکونیوم $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ ارائه شده است. در این روش، واکنش سه‌جزئی تک‌ظرفی میان هیدروکسی‌کومارین، آلدئیدهای آروماتیک و ۲-آمینوپیریدین در حلال اتانول و تحت شرایط رفلاکس انجام شد. این واکنش‌ها در مدت‌زمان کوتاه و با بازده بالا، منجر به تولید محصولات هدف شدند. ساختار ترکیبات سنتز شده نیز با استفاده از طیف‌سنجی مادون قرمز و رزونانس مغناطیس هسته‌ای تأیید شد. این روش علاوه بر کاهش مراحل واکنش، با استفاده از کاتالیست‌های دوستدار محیط زیست، در راستای اهداف شیمی سبز و توسعه پایدار گام برداشته و جایگزینی مناسب برای روش‌های موجود ارائه می‌دهد.

واژه‌های کلیدی: واکنش‌های چند جزئی، کاتالیست هتروژنی، پیریدو-پیریمیدین، سنتز سبز

مقدمه

واکنش‌های چند جزئی^۱ (MCRs) به عنوان واکنش‌های تک ظرفی شناخته می‌شوند که در آن‌ها محصول نهایی از ترکیب همزمان سه یا بیش تر به دست می‌آید (۳-۱). این واکنش‌ها با حفظ بخش‌هایی از تمام اجزا در محصول نهایی، امکان تولید ترکیبات پیچیده را در یک ظرف فراهم می‌کنند. در طراحی واکنش‌های چند جزئی، تغییر شرایطی مانند نوع حلال، دما، نوع کاتالیست و غلظت واکنش‌گرها می‌تواند به بهبود بازده و کاهش زمان واکنش منجر شود (۶-۴). سنتز ایده‌آل به دنبال کاهش مراحل تولید و همچنین استفاده از روش‌های دوستدار محیط زیست است تا از نظر زمانی، هزینه و ایمنی، توجیه‌پذیر باشد (۷). حقیقت در زمینه سنتز ترکیبات هتروسیکلی میانی، به‌ویژه در تولید داروها با استفاده از MCR ها، از اولویت‌های مهم در شیمی آلی مدرن محسوب می‌شود و کشف عوامل دارویی جدید با مراحل سنتزی کم‌تر، یکی از چالش‌های اصلی شیمی‌دانان آلی است (۸). وجود واحدهای هتروسیکلیک در یک مولکول می‌تواند خواص بیولوژیکی را تقویت کرده و ویژگی‌های فوتوفیزیکی جالبی را به نمایش بگذارد (۱۰ و ۹).

هتروسیکلهایی که شامل حلقه کومارین جوش خورده به هتروسیکل‌های سه، چهار، پنج و شش‌عضوی مانند پیرازول، پیرو، بنزوفوران، تیوفن و غیره هستند، دارای خواص قوی ضدسرطان، ضدباکتری، ضدقارچی، ضد روماتیسم و ضد التهاب می‌باشند (۱۴-۱۱). به همین دلیل، سنتز چنین آنالوگ‌های مؤثری همواره مورد توجه شیمی‌دانان آلی قرار گرفته است. یک گروه مهم از این هتروسیکل‌ها،

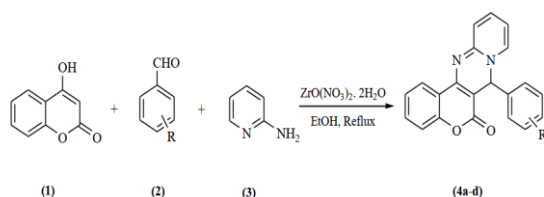
کرومنو [4,3-d] پیریدو [1,2-a] پیریمیدین-۶-اون‌ها هستند که دارای فعالیت‌های بیولوژیکی قابل توجهی بوده و برخی از آن‌ها به عنوان داروهای مؤثر به کار می‌روند (۱۶ و ۱۵). به همین دلیل، شیمی‌دانان آلی همواره تشویق می‌شوند تا چنین آنالوگ‌های مؤثری را برای کاربردهای دارویی سنتز کنند.

از سوی دیگر، به دلیل اهمیت کاتالیست‌ها در فرآیندهای صنعتی و محیط زیست، به کارگیری کاتالیست‌های مؤثر و کارآمد از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. در این راستا، استفاده از کاتالیست‌های دوستدار محیط زیست با شرایط واکنش ملایم می‌تواند به بهبود کارایی و کاهش هزینه‌های تولید کمک کند. با توجه به محدودیت‌های موجود در کاربرد کاتالیست‌ها، معرفی کاتالیست‌های جدید و مقرون به صرفه برای MCR ها ضروری به نظر می‌رسد. مشاهده شده است که هم کاتالیست‌های هموزن و هم هتروژن قادر به افزایش بازده در MCR ها هستند، هرچند کاتالیست‌های هتروژن اهمیت بیشتری دارند، زیرا جداسازی و بازیابی آن‌ها از مخلوط واکنش آسان‌تر است (۱۹-۱۷). استفاده از کاتالیست‌های دوستدار محیط زیست و حلال‌های ایمن و سبز در سال‌های اخیر به منظور دستیابی به سنتز سبز ترکیبات آلی و توسعه پایدار، روند رو به رشدی داشته است.

این مطالعه به سنتز مشتقات ۷-آریل-H6، H7-کرومنو[d-3, 4] پیریدو[a-2, 1] پیریمیدین-۶-اون تحت شرایط سبز می‌پردازد. استفاده از کاتالیست $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ و حلال سبز اتانول در این واکنش باعث شده است این روش در مقایسه با سایر روش‌های ارائه شده برای سنتز این ترکیبات با استفاده

¹ Multi Component Reactions

مخلوط ۸:۲ حلال‌های اتیل استات: اتر نفت خالص شد (واکنش ۱).

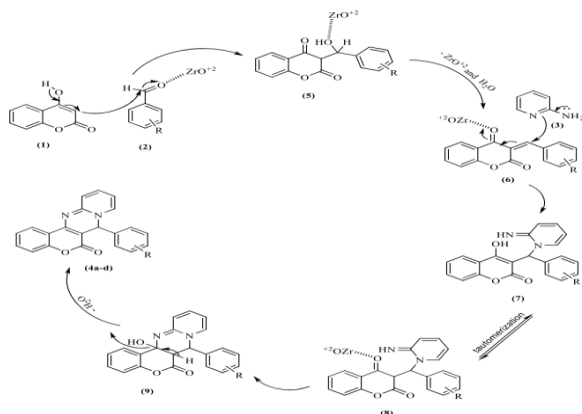


واکنش (۱): سنتز مشتقات ۷-آریل-H6، H7-کرومنو[d-3, 4]

پیریدو[a-2, 1] پیریمیدین ۶-اون

نتایج و بحث

مشتقات ۷-آریل-H6، H7-کرومنو[d-3, 4] پیریدو[a-2, 1] پیریمیدین ۶-اون از واکنش تراکمی ۴-هیدروکسی کومارین (۱)، آلدئیدهای آروماتیک (۲) و ۲-آمینوپیریدین (۳) در حضور مقدار اندکی از $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ به عنوان کاتالیست، تحت شرایط رفلکس در حلال اتانول و در مدت زمان کوتاه با بازده بالا سنتز شدند (شکل ۱ و جدول ۱). مکانیسم پیشنهادی برای این واکنش در شکل ۲ ارائه شده است. ساختار محصولات به دست آمده نیز با استفاده از روش‌های طیف‌سنجی IR، 1H NMR و ^{13}C NMR تأیید شد.



شکل (۱): مکانیسم سنتز مشتقات ۷-آریل-H6، H7-کرومنو

پیریدو[a-2, 1] پیریمیدین ۶-اون

از کاتالیست‌ها و حلال‌های مختلف، کارآمدتر باشد؛ زیرا هم میزان کاتالیست مورد نیاز برای انجام این واکنش بسیار اندک است و هم واکنش در مدت زمان کوتاهی در حلال اتانول تکمیل می‌شود و محصولات با بازده بالا به دست می‌آیند (۲۰). قابل ذکر است که این روش می‌تواند برای سنتز بسیاری از ترکیبات هتروسیکلیک دارای فعالیت‌های بیولوژیکی نیز مورد استفاده قرار گیرد (۲۱-۲۳).

بخش تجربی

مواد و دستگاه‌ها

کلیه مواد و حلال‌ها از شرکت‌های مرک آلمان و فولیکا سوئیس تهیه شدند. برای اندازه‌گیری نقاط ذوب ترکیبات سنتز شده، از دستگاه تعیین نقطه ذوب الکتروترمال مدل ۹۱۰۰ استفاده شد. طیف‌های IR با استفاده از طیف‌سنج مادون قرمز Perkin Elmer Spectrum 100 و طیف‌های 1H NMR (62.9 MHz) و ^{13}C NMR (250/13 MHz) با طیف‌سنج Bruker DRX-250 Avance ثبت شدند.

روش کار

ابتدا مخلوطی از ۴-هیدروکسی کومارین (۱) میلی‌مول) و آلدئیدهای آروماتیک (۱ میلی‌مول) در حضور کاتالیست $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (۵ میلی‌گرم) در حلال اتانول به مدت ۳۰ دقیقه تحت رفلکس قرار گرفت. پس از تشکیل حدواسط، ۲-آمینوپیریدین (۱ میلی‌مول) به مخلوط اضافه گردید و مجدد رفلکس شد. با تکمیل واکنش پس از ۳۰ دقیقه، که با کروماتوگرافی لایه نازک مورد بررسی قرار گرفت، حلال تحت شرایط خلأ تبخیر و خارج شد. سپس نمونه باقیمانده با استفاده از کروماتوگرافی ستونی و

(4b): 7-(p-Tolyl)- 6H,7H-chromeno[4,3-d]pyrido[1,2-a]- pyrimidin-6-one FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3353, 317, 1665, 1606, 1540, 1384, 1327, 1184, 761, 679.

^1H NMR (250.13 MHz, DMSO- d_6 , ppm): δ 2.18 (3H, s, CH₃), 6.19 (1H, s, N-CH), 6.77-6.93 (4H, m, Ar-H), 7.20-7.46 (4H, m, ArH), 7.79-7.89 (4H, m, ArH).

^{13}C NMR (62.9 MHz, DMSO- d_6 , ppm): δ 168.13, 165.07, 155.14, 152.93, 143.63, 139.65, 137.91, 133.92, 131.30, 128.72, 127.02, 124.54, 123.30, 120.40, 115.87, 113.17, 112.53, 103.98, 36.21 (N-CH), 20.93 (CH₃).

(4c): 7-(4-Chlorophenyl)- 6H,7H-chromeno[4,3-d]pyrido[1,2-a]pyrimidin-6-one FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3359, 3143, 1670, 1601, 1533, 1327, 1180, 759, 676.

^1H NMR (250.13 MHz, DMSO- d_6 , ppm): δ 6.23 (1H, s, N-CH), 6.62-6.72 (2H, m, Ar-H), 7.10- 7.81 (10H, m, Ar-H).

^{13}C NMR (62.9 MHz, DMSO- d_6 , ppm): δ 172.35, 168.31, 165.02, 157.31, 152.95, 141.87, 141.13, 131.51, 129.87, 128.99, 128.08, 124.58, 123.43, 120.25, 115.94, 112.34, 111.54, 103.58, 36.24 (N-CH).

(4d): 7-(4-Methoxyphenyl)-6H,7H-chromeno[4,3-d]pyrido[1,2-a]pyrimidin-6-one FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3346, 3151, 1677, 1599, 1540, 1384, 1328, 1184, 723, 678.

^1H NMR (250.13 MHz, DMSO- d_6 , ppm): δ 3.60 (3H, s, OCH₃), 6.18 (1H, s, N-CH), 6.61-7.86 (12H, m, Ar-H).

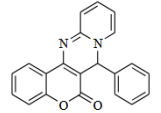
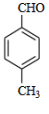
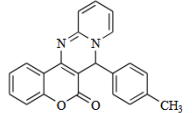
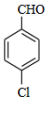
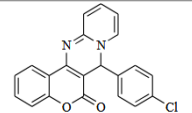
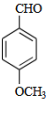
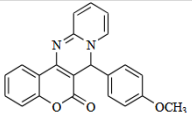
^{13}C NMR (62.9 MHz, DMSO- d_6 , ppm): δ 168.19, 165.14, 157.25, 152.91, 143.40, 140.19, 134.46, 131.33, 129.71, 128.05, 124.55, 123.33, 120.40, 115.88, 113.57, 112.36, 110.60, 104.11, 55.32 (OCH₃), 36.22 (N-CH₃).

طیف‌های ^{13}C NMR و ^1H NMR. IR محصولات در شکل‌های ۳، ۴ و ۵ نشان داده شده است.

جدول (۱): مشخصات مشتقات ۷-آریل-H6، H7-

کرومنو[d-3, 4] پیریدو[a-2, 1] پیریمیدین ۶-اون در حضور

کاتالیزور $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

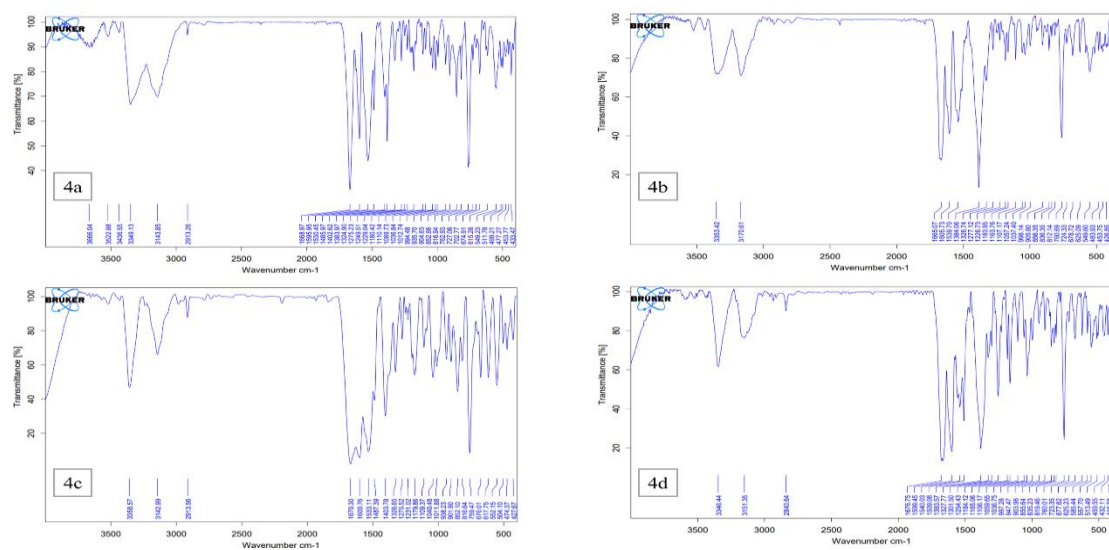
شماره محصول	آلکدئید آروماتیک	محصول	نقطه ذوب (°C)	بازده %
a			۲۰۷-۲۰۹	۹۵
b			۲۲۶-۲۲۸	۹۰
c			۲۳۷-۲۳۹	۹۳
d			۲۲۵-۲۲۷	۸۸

مشخصات طیفی محصولات

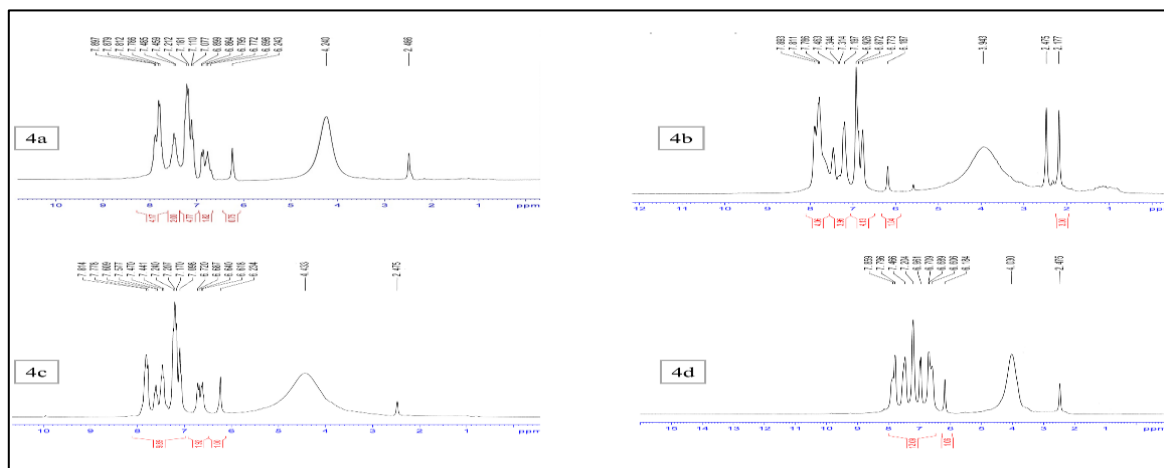
(4a): 7-Phenyl-6H,7H-chromeno[4,3-d]pyrido[1,2-a]pyrimidin-6-one IR (KBr, cm^{-1}): 3436, 3144, 1669, 1596, 1530, 1384, 1325, 1180, 727, 675.

^1H NMR (250.13 MHz, DMSO- d_6 , ppm): δ 6.24 (1H, s, N-CH), 6.70-6.90 (2H, m, ArH), 7.08-7.21 (5H, m, ArH), 7.46-7.48 (2H, m, ArH), 7.79-7.90 (4H, m, ArH).

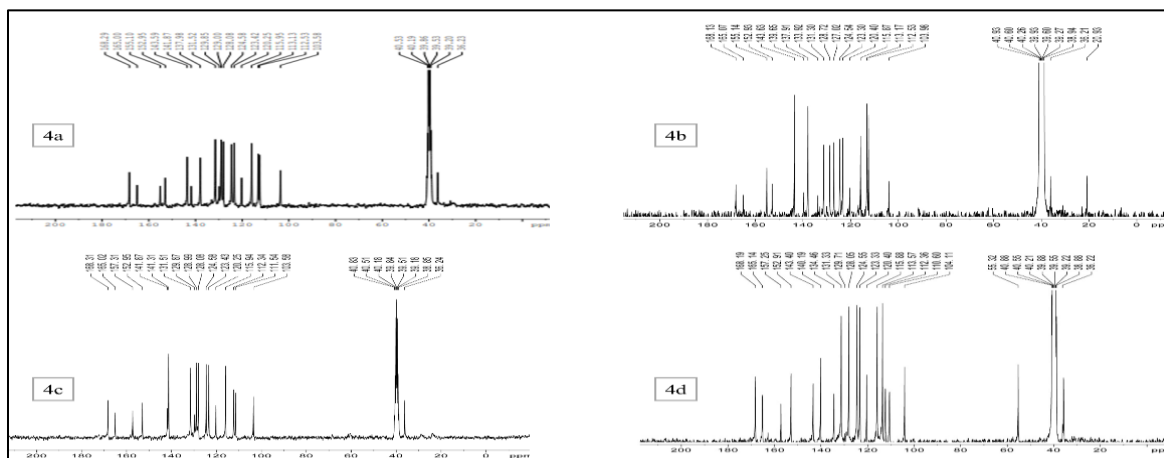
^{13}C NMR (62.9 MHz, DMSO- d_6 , ppm): δ 168.29, 165.00, 155.10, 152.95, 143.59, 141.87, 137.98, 131.52, 129.85, 129.00, 128.08, 124.58, 123.42, 120.25, 115.95, 113.13, 112.53, 103.58, 36.23 (N-CH).



شکل (۲): طیف IR محصولات 4(a-d)



شکل (۳): طیف ^1H NMR محصولات 4(a-d)



شکل (۴): طیف ^{13}C NMR محصولات 4(a-d)

multicomponent reactions mechanisms? A critical review. *The Chemical Record*, 21(10), 2762-2781.

[6] Climent, M. J., Corma, A., & Iborra, S., 2012, Homogeneous and heterogeneous catalysts for multicomponent reactions. *RSC Advances*, 2(1), 16-58.

[7] Isambert, N., Duque, M. D. M. S., Plaquevent, J. C., Genisson, Y., Rodriguez, J., & Constantieux, T., 2011, Multicomponent reactions and ionic liquids: a perfect synergy for eco-compatible heterocyclic synthesis. *Chemical Society Reviews*, 40(3), 1347-1357.

[8] Wang, Z., & Domling, A., 2022, Multicomponent reactions in medicinal chemistry. *Multicomponent Reactions towards Heterocycles: Concepts and Applications*, 91-137.

[9] Nasiriani, T., Javanbakht, S., Nazeri, M. T., Farhid, H., Khodkari, V., & Shaabani, A., 2022, Isocyanide-based multicomponent reactions in water: Advanced green tools for the synthesis of heterocyclic compounds. *Topics in Current Chemistry*, 380(6), 50.

[10] Graziano, G., Stefanachi, A., Contino, M., Prieto-Díaz, R., Ligresti, A., Kumar, P., ... & Leonetti, F., 2023, Multicomponent reaction-assisted drug discovery: A time-and cost-effective green approach speeding up identification and optimization of anticancer drugs. *International Journal of Molecular Sciences*, 24(7), 6581.

[11] Pasricha, S., Mittal, K., Gahlot, P., Kaur, H., Avasthi, N., & Shweta., 2022, Multicomponent synthetic strategies and perspectives for synthesis of linked or fused coumarin heterocycles. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 19(10), 4035-4092.

[12] Adimule, V. M., Nandi, S. S., Kerur, S. S., Khadapure, S. A., & Chinnam, S., 2022, Recent advances in the one-pot synthesis of coumarin derivatives from different starting materials using nanoparticles: a review. *Topics in Catalysis*, 1-31.

[13] Ramiro, J. L., Marcos, C. F., & Neo, A. G., 2024, Synthesis of coumarin dimers by a microwave-assisted double multicomponent reaction. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 42, 101792.

[14] Soumya, T. V., Ajmal, C. M., & Bahulayan, D., 2017, Synthesis of bioactive and fluorescent pyridine-triazole-coumarin

مشخصات طیفی محصولات با مشخصات موجود در منابع گزارش شده مقایسه و تایید شد (۲۵ و ۲۴، ۲۱).

نتیجه گیری

در این مطالعه، یک روش سبز و کارآمد برای سنتز مشتقات ۷-آریل-H6، H7-کرومنو[d-3, 4] پیریدو-a [1, 2] پیریمیدین ۶-اون ارائه شد. استفاده از کاتالیست دوستدار محیط زیست $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ و حلال اتانول، علاوه بر تسهیل واکنش در مدت زمان کوتاه و با بازده بالا، فرآیندی ساده و دوستدار محیط زیست را فراهم کرد. طیف سنجی های IR، 1H NMR و ^{13}C NMR به طور کامل ساختار محصولات سنتز شده را تأیید کردند. در مجموع، این روش می تواند جایگزینی مناسب برای روش های سنتزی مشابه بوده و گامی موثر در توسعه سنتز سبز ترکیبات هتروسیکلیک محسوب شود.

منابع

- [1] Cores, Á., Clerigué, J., Orocio-Rodríguez, E., & Menéndez, J. C., 2022, Multicomponent reactions for the synthesis of active pharmaceutical ingredients. *Pharmaceuticals*, 15(8), 1009.
- [2] Payamifar, S., Abdouss, M., & Marjani, A. P., 2024, Recent advances in β -cyclodextrin-based catalyst systems for the synthesis of heterocyclic compounds via multicomponent reactions (MCRs). *Arabian Journal of Chemistry*, 105967.
- [3] Zeleke, D., & Damena, T., 2024, Advance in green synthesis of pharmacological important heterocycles using multicomponent reactions and magnetic nanocatalysts (MNCs). *Results in Chemistry*, 7, 101283.
- [4] Zhang, B., Guo, T., Li, Z., Kühn, F. E., Lei, M., Zhao, Z. K., ... & Li, C., 2022, Transition-metal-free synthesis of pyrimidines from lignin β -O-4 segments via a one-pot multi-component reaction. *Nature Communications*, 13(1), 3365.
- [5] Rodrigues, M. O., Eberlin, M. N., & Neto, B. A., 2021, How and why to investigate

compounds. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 57.

[23] Shajari, N., Yahyaei, H., & Zafarani, S. S., 2023, Synthesis of ferrocenylimidazo[1,2-a]pyridine-3-amines using catalyst $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and their theoretical studies. *Letters in Organic Chemistry*, DOI: 10.2174/1570178620666230509120934.

[24] Saberi-Zare, M., & Bodaghifard, M. A., 2025, Acid-decorated chitosan-magnetic aluminum ferrite as a bionanocomposite catalyst for green synthesis of biologically active [4,3-d] pyrido [1,2-a] pyrimidin-6-ones. *Scientific Reports*, 15(1), 3408.

[25] Khalaj, M., Taherkhani, M., & Kalhor, M., 2021, Preparation of some chromeno [4,3-d] pyrido [1,2-a] pyrimidine derivatives by ultrasonic irradiation using $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ grafted di (3-propylsulfonic acid) nanoparticles. *New Journal of Chemistry*, 45(24), 10718-10724.

peptidomimetics through sequential click-multicomponent reactions. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 27(3), 450-455.

[15] Vanam, R., Allam, V., Nerella, S., & Gavaji, B., 2021, Green Synthesis of Chromene Congeners via Multi-Component Reaction and Their Antimicrobial Studies. *ChemistrySelect*, 6(36), 9591-9598.

[16] Sayahi, M. H., Afrouzandeh, Z., & Bahadorikhalili, S., 2022, $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ catalyzed synthesis of novel chromeno [4,3-b] pyrano [3,4-c] pyridine-6,8-dione derivatives via a one-pot multicomponent reaction in water under mild reaction conditions. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 42(6), 3391-3400.

[17] Rezvanian, A., Amoozadkhalili, F., & Roosta, A., 2021. Sequential four-component protocol for the synthesis of pyrido [1,2-a] pyrimidin-6-one derivatives in water. *Chemical Papers*, 75, 2417-2424.

[18] Jelali, H., Chakchouk-Mtibaa, A., Baklouti, L., Bilel, H., Bathich, Y., Mellouli, L., & Hamdi, N., 2019, Development of new multicomponent reactions in eco-friendly media-greener reaction and expeditious synthesis of novel bioactive benzylpyranocoumarins. *Journal of Chemistry*, 2019(1), 8693614.

[19] Bosica, G., & Abdilla, R., 2022, Recent advances in multicomponent reactions catalysed under operationally heterogeneous conditions. *Catalysts*, 12(7), 725.

[20] Pasupathy, S. D., & Maiti, B., 2022, [CMMIM][BF₄-] Ionic Liquid-Catalyzed Facile, One-Pot Synthesis of Chromeno [4,3-d] pyrido [1,2-a] pyrimidin-6-ones: Evaluation of Their Photophysical Properties and Theoretical Calculations. *ACS Omega*, 7(43), 39147-39158.

[21] Piryaee, F., Shajari, N., & Yahyaei, H., 2020, Efficient $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ catalyzed synthesis of 1H-indazolo [1,2-b] phthalazine-1,6,11(13H)-triones and electronic properties analyses, vibrational frequencies, NMR chemical shift analysis, MEP: A DFT study. *Heteroatom Chemistry*, 554.

[22] Saberi Biroon, S., Shajari, N., & Yahyaei, H., 2020, Green and efficient synthesis of 1H-indazolo[1,2-b] phthalazine-1,6,11(13H)-triones using $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ as a novel catalyst and theoretical study of synthesized

“Research article”

Assessment of the Geochemistry of Cadmium (Cd) and its Environmental Implications in Mining Operations

Aynur Nasser^{1*}

¹ Assistant Professor, Department of Mining Engineering, Ah.C., Islamic Azad University, Ahar, Iran.

*Corresponding Author: Ay.Nasser@iau.ac.ir, aynur.nasser80@gmail.com

(Received: 25 February 2025, Accepted: 03 April 2025)

Abstract

Cadmium (Cd), a highly toxic heavy metal, is frequently encountered in mining operations and metal processing activities, notably within zinc, lead, and copper mining contexts. although it possesses limited economic value, cadmium presents substantial environmental and public health hazards owing to its high mobility, persistent nature in ecosystems, and high potential for bioaccumulation. this research aims to systematically examine cadmium contamination by evaluating its sources of emission, transmission routes, environmental distribution patterns, regulatory standards, remediation technologies, and associated health risks within mining areas. through an extensive review and synthesis of current literature, empirical research results, and mining industries reports, the study offers an integrated depiction of the extent and scope of cadmium contamination, its environmental and health impacts, and viable risk mitigation strategies. the results demonstrate that primary sources of cadmium contamination include mining processes, particularly acid mine drainage (AMD) and the improper handling and disposal of mining wastes. the collected data from reviews confirm that soil cadmium concentrations in surrounding the mining sites often surpass internationally accepted environmental guidelines, consequently causing soil degradation, water contamination, and adverse ecological impacts. furthermore, an assessment of existing regulatory frameworks reveals substantial inadequacies in regulatory standards or enforcement mechanisms concerning cadmium pollution control in numerous countries. consequently, the study underscores the critical importance of enhancing environmental regulations, incorporating advanced remediation technologies, and implementing sustainable mining operations to effectively mitigate the detrimental effects of cadmium contamination on ecological systems and public health.

Conflict of interest: None declared.

Keywords: Cadmium (Cd), Geochemistry, Mining Operations, Environmental Impact, Contamination



دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر
فصلنامه‌ی کاربرد شیمی در محیط زیست

سال شانزدهم، شماره‌ی ۶۱
بهار ۱۴۰۴، صفحات ۳۹-۵۴

"مقاله پژوهشی"

بررسی ژئوشیمی کادمیم (Cd) و اثرات زیست‌محیطی آن در عملیات معدن‌کاری

آینور ناصری^{۱*}

^۱ استادیار، گروه مهندسی معدن، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر، اهر، ایران

*نویسنده مسئول E-mail: Ay.Nasseri@iau.ac.ir, aynur.nasseri@gmail.com

(دریافت مقاله: ۱۴۰۳/۱۲/۰۷، پذیرش نهایی: ۱۴۰۴/۰۱/۱۴)

چکیده

کادمیم (Cd) بعنوان یک فلز سنگین سمی معمولاً در ارتباط با عملیات معدنی و فرآوری فلزات، به‌ویژه در معادن روی، سرب و مس، یافت می‌شود. علی‌رغم ارزش اقتصادی محدود، این عنصر به دلیل قابلیت تحرک بالا، ماندگاری در محیط‌زیست و خاصیت زیست‌انباشتگی، تهدیدات جدی برای محیط‌زیست و سلامت انسان به همراه دارد. هدف از این مطالعه، بررسی منابع انتشار، مسیرهای انتقال، پراکندگی زیست‌محیطی، چارچوب‌های قانونی، راهکارهای پالایش و پیامدهای بهداشتی ناشی از آلودگی کادمیم در محیط‌های معدنی است. این مطالعه با تجزیه و تحلیل اطلاعات حاصل از تحقیقات انجام شده و گزارش‌های صنعتی و معدنی، تصویری جامع از میزان و گستره آلودگی کادمیم، تأثیرات آن و راهکارهای کاهش ریسک ارائه می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد که فعالیت‌های معدنکاری، به‌ویژه زهاب اسیدی معدن (AMD) و دفع نامناسب پسماندهای معدنی، مهم‌ترین عوامل انتشار کادمیم هستند. همچنین، داده‌های گردآوری‌شده نشان می‌دهد که غلظت کادمیم در خاک‌های اطراف معادن در بسیاری از موارد از استانداردهای بین‌المللی فراتر رفته و منجر به کاهش کیفیت خاک، آلودگی منابع آبی، و آسیب به اکوسیستم‌های محلی شده است. علاوه بر این، بررسی چارچوب‌های قانونی نشان داد که در بسیاری از کشورها، استانداردهای نظارتی کافی برای کنترل آلودگی کادمیم وجود ندارد یا فاقد ضمانت اجرایی مناسب هستند. بر اساس این یافته‌ها، مطالعه حاضر بر لزوم اجرای مقررات زیست‌محیطی، بهره‌گیری از فناوری‌های نوین پالایش و اتخاذ شیوه‌های معدنکاری پایدار تأکید دارد تا اثرات زیانبار این آلاینده بر اکوسیستم و سلامت انسان به حداقل برسد.

واژه‌های کلیدی: کادمیم (Cd)، ژئوشیمی، عملیات معدنی، تأثیرات زیست‌محیطی، آلودگی

مقدمه

آبی تحت تأثیر عوامل متعددی از جمله pH، شرایط اکسیداسیون-احیاء، و تشکیل کمپلکس‌ها با لیگاندهای آلی و معدنی قرار دارد که این عوامل می‌توانند موجب افزایش قابلیت انتقال و دسترس‌پذیری زیستی آن در اکوسیستم‌های آبی و خشکی شوند.

کادمیم در سنگ‌ها و خاک‌ها

به دلیل شباهت شعاع یونی کادمیم با کلسیم (Ca^{2+}) $(0.99 \text{ \AA})$ و سدیم $(0.98 \text{ \AA})$ ، این عنصر می‌تواند در ساختار برخی از کانی‌های اصلی سنگ ساز جایگزین این عناصر شود (۱). هرچند غلظت کادمیم در کانی‌های فرومنیزین نظیر بیوتیت، پیروکسن‌ها و آمفیبول‌ها پایین است، اما این عنصر در کانسارهای رسوبی و هیدروترمالی حضور قابل توجهی دارد. باتوجه به اینکه کادمیم (Cd) یکی از عناصر کمیاب در پوسته زمین محسوب می‌شود عمدتاً به‌عنوان یک عنصر فرعی در ترکیب با کانی‌های سولفیدی یافت می‌شود. جدول ۱ غلظت کادمیم را در کانی‌های مختلف سنگ‌ساز نشان می‌دهد (۱):

جدول (۱): محتوای کادمیم در کانی‌های سنگ‌ساز (۱)

کانی	ترکیب شیمیایی	مقدار کادمیم ($\mu\text{g/g}$)
اسفالریت	(Zn,Cd)S	1000 – 18.500
گرینوکیت	CdS	778.000 (77.8%)
هاولیت	CdS	778.000 (77.8%)
کالکوپیریت	CuFeS_2	<0.4 – 110
مارکاسیت	FeS_2	<0.3 – <50
گالن	PbS	<10 – 3.000
پیریت	FeS_2	<0.06 – 42
پیروتیت	$\text{Fe}(1-x)\text{S}$	مقادیر ناچیز
تتراهدیریت	$\text{Fe,Zn,Ag}_{12}\text{SbAs}_4\text{S}_{13}$	80 – 2.000
اکسید کادمیم	CdO	875.000 (87.5%)

کادمیم (Cd) یک فلز واسطه از گروه IIB جدول تناوبی است که از نظر شیمیایی شباهت زیادی به روی (Zn) و جیوه (Hg) دارد. این عنصر برای نخستین بار در سال ۱۸۱۷ توسط شیمیدان آلمانی فریدریش استرومایر به‌عنوان ناخالصی در کانسنگ روی (اسمیت زونیت، ZnCO_3) کشف شد و از آن زمان به بعد، به‌عنوان یک فلز مهم اما بسیار سمی با کاربردهای صنعتی گسترده و پیامدهای زیست‌محیطی قابل توجه شناخته شده است (۱). کادمیم در طبیعت به‌صورت عنصری یافت نمی‌شود و معمولاً همراه با کانسنگ‌های روی، سرب-روی، و سرب-مس-روی حضور دارد. غلظت آن در این کانسنگ‌ها اغلب با میزان Zn همبستگی دارد که نشان‌دهنده رفتار ژئوشیمیایی مشابه این دو عنصر در محیط‌های زمین‌شناختی مختلف است (۲،۳).

رفتار ژئوشیمیایی کادمیم

ژئوشیمی کادمیم (Cd) عمدتاً تحت تأثیر ماهیت کالکوفیل آن قرار دارد، به این معنا که این عنصر دارای تمایل قابل توجهی به ترکیب با گوگرد بوده و عمدتاً در کانی‌های سولفیدی از جمله اسفالریت (ZnS)، گرینوکیت (CdS) و هاولیت (پلی مورف گرینوکیت) یافت می‌شود. علاوه بر این، کادمیم در ترکیبات کربناته نظیر اتاویت (CdCO_3) و اکسیدهایی همچون CdO ، به‌ویژه در محیط‌های اکسیدکننده، حضور دارد (۱). رفتار شیمیایی Cd به دلیل شباهت شعاع یونی آن ($\text{Cd}^{2+} = 0.97 \text{ \AA}$) با ($\text{Zn}^{2+} = 0.88 \text{ \AA}$) و ساختار الکترونی مشابه، شباهت زیادی به Zn دارد و این ویژگی موجب جایگزینی Cd در کانی‌های حاوی Zn می‌شود. حلالیت و تحرک این عنصر در محیط‌های

ادامه جدول (۲):

انگلازیت	PbSO ₄	<5 – 1000
اسمیت زونی	ZnCO ₃	100 – 1000
اوتاویت	CdCO ₃	1 – 2.35%
آپاتیت	Ca ₅ (F,Cl)(PO ₄) ₃	<1 – 8

کادمیم در سیستم‌های طبیعی داشته و بر میزان دسترس‌پذیری آن در مناطق معدنی تأثیرگذار هستند. کادمیم (Cd) به‌عنوان یک عنصر کمیاب، در انواع مختلف سنگ‌ها حضور دارد. غلظت این عنصر به‌طور معمول بین $0.001 - 0.6 \mu\text{g/g}$ در سنگ‌های آذرین، $0.1 - 11 \mu\text{g/g}$ در سنگ‌های رسوبی، و حداکثر تا $5 \mu\text{g/g}$ در سنگ‌های دگرگونی متغیر است (۱). میانگین غلظت کادمیم در پوسته زمین $0.15 \mu\text{g/g}$ گزارش شده است (۴)، اما مقادیر آن بسته به نوع سنگ متفاوت است.

در سنگ‌های آذرین، میزان کادمیم معمولاً پایین است. این مقدار کم به دلیل عدم تشکیل کانی‌های پایدار کادمیم در فرآیندهای ماگمایی است (۲). در مقابل، سنگ‌های رسوبی، به‌ویژه شیل‌های سیاه و شیل‌های بیتومینه، می‌توانند دارای مقادیر بالاتری از کادمیم باشند که این امر ناشی از جذب بر روی مواد آلی و فرآیندهای غنی‌سازی ثانویه است (۱). این مسئله نشان‌دهنده نقش بالقوه این سنگ‌ها در انتشار کادمیم در محیط‌زیست به‌ویژه در نتیجه فرآیندهای هوازدگی و فعالیت‌های معدنی است. در سنگ‌های دگرگونی نیز غلظت‌های کادمیم به‌طور کلی منعکس‌کننده ترکیب پروتولیت آن‌هاست، اما فرآیندهایی مانند دگرسانی هیدروترمالی ممکن است منجر به غنی‌شدگی موضعی غلظت کادمیم شود (۴). جدول ۲ محتوای کادمیم در انواع مختلف سنگ‌ها را نشان می‌دهد.

در سنگ‌های آذرین، میزان کادمیم به‌ندرت از $1 \mu\text{g/g}$ فراتر می‌رود و عمدتاً در کانی‌هایی نظیر بیوتیت و آپاتیت متمرکز است. این عنصر در نهشته‌های سولفیدی هیدروترمالی به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای غنی‌شدگی نشان داده و اغلب با ذخایر سرب و روی همراه است. مهم‌ترین کانی حاوی کادمیم، اسفالریت (Zn,Cd)S است که می‌تواند تا ۲٪ کادمیم را در ساختار خود جای دهد و به‌عنوان منبع اصلی صنعتی این فلز محسوب شود (۱). علاوه بر اسفالریت، کادمیم در کانی‌هایی نظیر مارکازیت (FeS₂)، کالکوپریت (CuFeS₂)، گالن (PbS) و پیریت (FeS₂) نیز در مقادیر کم‌تر یافت می‌شود. این عنصر تحت شرایط خاص، کانی‌های مستقل نیز تشکیل می‌دهد که از جمله مهم‌ترین آن‌ها گرینوکیت (CdS)، هاولیت (CdS)، اوتاویت (CdCO₃) و اکسید کادمیم (CdO) می‌باشد. هوازدگی و اکسیداسیون اسفالریت و سایر کانی‌های غنی از کادمیم منجر به آزاد شدن این عنصر در محیط‌زیست می‌شود که می‌تواند به‌صورت محلول در آب حمل شده، بر روی سطح کانی‌ها جذب گردد یا در کانی‌های ثانویه مانند هیدروکسیدهای منگنز و آهن رسوب کند (۱). این فرآیندها نقش مهمی در چرخه ژئوشیمیایی

جدول (۲): محتوای کادمیم در انواع مختلف سنگ‌ها (۱)

نوع سنگ	مقدار کادمیم ($\mu\text{g/g}$)	نوع سنگ	مقدار کادمیم ($\mu\text{g/g}$)
سنگ‌های آذرین		سنگ‌های رسوبی	
گرانیت	0.001 – 0.60	شیل بیتومینه	< 0.3 – 11.0
گرانودیوریت	0.016 – 0.10	مارن	0.4 – 10.0
کوارتز مونزونیت	1.4 – 1.8	شیل	< 0.3 – 8.4
ریولیت	0.05 – 0.48	سنگ آهک	0.035
بازالت	0.006 – 0.60		
گابرو	0.08 – 0.20		
سنگ‌های دگرگونی			
اکلوژیت	0.04 – 0.26		
شیست گارنت‌دار	1.0		
گنیس خاکستری	0.12 – 0.16		

باتوجه به جدول فوق غلظت کادمیم در گروه سنگ‌های آذرین کم و معمولاً کمتر از $0.6 \mu\text{g/g}$ است. در کوارتز مونزونیت ($1.4 - 1.8 \mu\text{g/g}$) و برخی از گرانیت‌ها، مقادیر بالاتر ممکن است ناشی از جانشینی جزئی کادمیم در کانی‌های فلدسپات و میکا باشد (۲). همچنین، داده‌های مربوط به بازالت و گابرو نشان می‌دهد که تفکیک ماگمایی تأثیر چندانی بر غلظت کادمیم ندارد (۱). سنگ‌های رسوبی دارای مقادیر بالاتری از کادمیم هستند، به‌ویژه شیل‌های بیتومینه (تا $11 \mu\text{g/g}$ و مارن‌ها (تا $10 \mu\text{g/g}$). کادمیم در این سنگ‌ها با مواد آلی و کانی‌های رسی ترکیب شده و بر روی اکسیدهای آهن و ترکیبات آلی جذب می‌شود (۴). در مقابل، سنگ آهک دارای کم‌ترین مقدار کادمیم است که احتمالاً به ظرفیت پایین این سنگ در جذب و نگهداشت فلزات سنگین مربوط می‌شود (۲). در مورد سنگ‌های دگرگونی می‌توان گفت که غلظت کادمیم در این گروه منعکس‌کننده ترکیب پروتولیت آن‌هاست. شیست گارنت‌دار دارای بیش‌ترین میزان کادمیم ($\sim 1.0 \mu\text{g/g}$) است که احتمالاً

از شیل‌های سیاه غنی از کادمیم به ارث رسیده است (۱). در مقابل، اکلوژیت‌ها و گنیس‌های خاکستری دارای مقادیر کم‌تری از کادمیم هستند که نشان‌دهنده عدم غنی‌شدگی قابل توجه این عنصر طی فرآیندهای دگرگونی است (۴).

به‌طور کلی، غلظت‌های بالای کادمیم در سنگ‌های رسوبی نشان‌دهنده نقش اساسی فرآیندهای رسوبی مانند تجمع مواد آلی و رسوب‌گذاری شیمیایی در غنی‌سازی کادمیم در پوسته زمین است. در مقابل، سنگ‌های آذرین به‌عنوان منابع اولیه کادمیم عمل کرده، در حالی که فرآیندهای رسوبی و دگرگونی در توزیع و تمرکز آن در محیط‌های خاص نقش دارند (۲). همچنین درک توزیع کادمیم در سنگ‌ها و کانی‌ها برای ارزیابی تحرک زیست‌محیطی، دسترس‌پذیری زیستی و مخاطرات بالقوه آن در مناطق معدنی ضروری است. این مطالعه نشان می‌دهد که کادمیم به‌طور طبیعی در سنگ‌های آذرین در مقادیر کم وجود دارد، اما در تشکیلات رسوبی، به‌ویژه شیل‌های غنی از مواد آلی، تجمع بیش‌تری می‌یابد. این امر ضرورت پایش سطوح

هوازدگی طبیعی سنگ‌های حاوی کادمیم (۱)، رسوب‌گذاری ناشی از انتشار صنعتی، فعالیت‌های معدنی و فرآیندهای ذوب فلزات (۲) و کاربرد کودهای فسفاته که حاوی مقادیر جزئی از کادمیم هستند (۳) می‌باشد. مقدار کادمیم در خاک‌های غیرآلوده معمولاً کم‌تر از $1 \mu\text{g/g}$ است، اما در مناطق صنعتی آلوده ممکن است به ۱۰ تا $100 \mu\text{g/g}$ یا بیش‌تر برسد (۵). جدول ۳ مقدار کادمیم در انواع مختلف خاک‌ها را نشان می‌دهد.

کادمیم در حوضه‌های رسوبی و مناطق معدنی را برجسته می‌کند، زیرا آلودگی ناشی از کادمیم می‌تواند خطرات زیست‌محیطی قابل توجهی ایجاد نماید. درک توزیع کادمیم در سنگ‌ها، خاک‌ها و محیط زیست برای ارزیابی ریسک‌های زیست‌محیطی و تدوین راهکارهای کاهش آلودگی ضروری است. خاک‌ها نقش دوگانه‌ای به‌عنوان منبع ذخیره کادمیم در محیط زیست ایفا می‌کنند و در تحرک و دسترس‌پذیری زیستی این عنصر تأثیر قابل توجهی دارند. منابع اصلی ورود کادمیم به خاک‌ها شامل

جدول (۳): محتوای کادمیم در انواع مختلف خاک‌ها

عوامل مؤثر بر حفظ کادمیم	محدوده غلظتی ($\mu\text{g/g}$)	کادمیم ($\mu\text{g/g}$)	نوع خاک
هوازدگی سنگ‌ها، سطوح حدزمینه	0.05 – 2.0	0.1 – 1.0	خاک‌های طبیعی (غیرآلوده)
استفاده از کودهای فسفاته، آب آبیاری	0.1 – 10.0	0.2 – 3.5	خاک‌های کشاورزی
آلودگی فلزات سنگین، ذوب فلزات، معدنکاری	10.0 – 500.0	5.0 – 100	خاک‌های صنعتی/معدنی
تحرک بالای کادمیم، افزایش لیچینگ	0.2 – 15.0	0.5 – 5.0	خاک‌های اسیدی ($\text{pH} < 6$)
نگهداشت کادمیم از طریق پیوند با کربنات‌ها	0.05 – 5.0	0.1 – 2.0	خاک‌های کربناته (pH بالا)
جذب سطحی بالا توسط مواد آلی	0.5 – 20.0	1.0 – 10.0	خاک‌های غنی از مواد آلی

دلیل ظرفیت بالای جذب سطحی و تشکیل کمپلکس‌های پایدار، قابلیت تحرک کادمیم و دسترس‌پذیری زیستی آن را کاهش می‌دهند (۱). در حالت کلی میزان قابلیت تحرک کادمیم در خاک‌ها در راستای بررسی شعاع تأثیر آلودگی، تحت تأثیر عوامل زیر قرار دارد:

– pH خاک: کادمیم در شرایط اسیدی ($\text{pH} < 6$) تحرک بیشتری دارد.

– ماده آلی: میزان بالاتر ماده آلی می‌تواند از طریق جذب سطحی، قابلیت نگهداشت کادمیم را افزایش دهد.

جدول ۳ نشان می‌دهد خاک‌های طبیعی دارای مقادیر کمی از کادمیم هستند و معمولاً میزان آن کم‌تر از $1 \mu\text{g/g}$ است (۱). خاک‌های کشاورزی مقادیر نسبتاً بالاتری از کادمیم را نشان می‌دهند که علت آن مصرف کودهای فسفاته و آلودگی ناشی از آب آبیاری است (۳). مناطق صنعتی و معدنی دارای تجمع بالای کادمیم هستند که معمولاً به بیش از $100 \mu\text{g/g}$ می‌رسد. این امر خطرات زیست‌محیطی و بهداشتی قابل توجهی ایجاد می‌کند (۲). خاک‌های اسیدی تحرک بالای کادمیم را نشان می‌دهند که خطر آلودگی آب‌های زیرزمینی و جذب کادمیم توسط گیاهان را افزایش می‌دهد (۵). خاک‌های غنی از مواد آلی و آهکی به

- میزان کانیهای رسی: کانی‌های رسی می‌توانند کادمیم را جذب کرده و تحرک آن را کاهش دهند (۱) و این مسأله از دیدگاه کنترل آلودگی و کاهش اثرات زیست‌محیطی قابل توجه می‌باشد.

بنابراین باتوجه به موارد مطرح شده، خاک‌های اسیدی و صنعتی بیش‌ترین خطرات را از نظر آلودگی کادمیم دارند، در حالی که خاک‌های آهکی و غنی از مواد آلی به دلیل ظرفیت بالای نگهداشت آن، تأثیر قابل توجهی در کاهش دسترس‌پذیری زیستی آن دارند.

کادمیم در فعالیت‌های معدنی و اثرات زیست‌محیطی

فعالیت‌های معدنی و صنایع مرتبط با استخراج و فرآوری فلزات سنگین، یکی از مهم‌ترین منابع انتشار آلاینده‌های فلزی در محیط‌زیست محسوب می‌شوند. کادمیم به عنوان یک محصول جانبی استخراج روی، سرب و مس شناخته شده و در محیط‌زیست پراکنده می‌شود. این فلز از طریق فرآیندهای صنعتی نظیر ذوب و پالایش فلزات، پسماندهای معدنی و گازهای خروجی صنایع به خاک، آب و هوا منتقل شده و منجر به پیامدهای زیست‌محیطی گسترده‌ای می‌شود. هدف این مطالعه ارائه یک تحلیل جامع از پیامدهای انتشار کادمیم، تأثیرات آن بر اکوسیستم‌ها و بررسی روش‌های اصلاحی است.

آلودگی کادمیم (Cd) به عنوان یکی از چالش‌های مهم زیست‌محیطی و بهداشتی در مقیاس جهانی مطرح شده است و در مناطق دارای فعالیت‌های معدنی، شدت این چالش به‌طور چشمگیری افزایش می‌یابد. کادمیم (Cd) از طریق فرآیندهای مختلف مرتبط با عملیات معدنی وارد محیط زیست می‌شود (۶ و ۷). منابع و مسیرهای اصلی انتشار کادمیم شامل فرآوری کانسنگ و پسماندهای معدنی است که طی استخراج

و فرآوری فلزات غیرآهنی، مقادیر قابل توجهی از این عنصر آزاد می‌شود. علاوه بر این، پساب‌های صنعتی و زهاب اسیدی معادن، سهم بسزایی در آلودگی منابع آبی با کادمیم دارند. پراکندگی کادمیم در جو نیز از طریق احتراق سوخت‌های فسیلی و فرآیندهای صنعتی صورت می‌گیرد و با ته‌نشست این ذرات بر سطح خاک، آلودگی خاک و انتقال آن به زنجیره غذایی رخ می‌دهد. شناسایی این مسیرهای انتشار، نقشی کلیدی در ارزیابی اثرات زیست‌محیطی کادمیم در مناطق معدنی دارد.

آلودگی ناشی از کادمیم (Cd) در فعالیت‌های معدنی، پیامدهای زیست‌محیطی و بهداشتی گسترده‌ای را به دنبال دارد و به عنوان یکی از عناصر سنگین سمی، تأثیرات مخربی بر کیفیت منابع طبیعی و سلامت موجودات زنده اعمال می‌کند. رسوب کادمیم در خاک منجر به کاهش حاصلخیزی و افت کیفیت خاک می‌شود و همچنین با نفوذ به آب‌های زیرزمینی، این منابع حیاتی را آلوده ساخته و کارایی آن‌ها را به عنوان منابع تأمین آب آشامیدنی و کشاورزی به چالش می‌کشد (۸ و ۹). از منظر اکولوژیکی، تجمع زیستی کادمیم در ارگانیسم‌های دریایی و خشکی‌زی موجب برهم خوردن توازن اکوسیستم‌ها و کاهش تنوع زیستی می‌گردد، که این امر به‌ویژه در اکوسیستم‌های حساس، اثرات جبران‌ناپذیری به دنبال دارد (۱۰). از بُعد سلامت، مواجهه طولانی‌مدت انسان با این عنصر سمی با بروز آسیب‌های کلیوی، اختلال در متابولیسم کلسیم و در نتیجه کاهش تراکم استخوان، و همچنین افزایش خطر ابتلا به انواع بیماری‌های بدخیم از جمله سرطان‌های دستگاه تنفسی و ادراری همراه است (۱۱ و ۱۲). بنابراین، بررسی دقیق چرخه زیستی و

رفتار ژئوشیمیایی کادمیم در محیط‌های معدنی، نقش کلیدی در تدوین راهبردهای مدیریتی و کاهش پیامدهای منفی آن ایفا می‌کند.

مواد و روش‌ها

مطالعه حاضر به‌عنوان یک مرور سیستماتیک، با هدف تحلیل رفتار ژئوشیمیایی کادمیم (Cd) و بررسی پیامدهای زیست‌محیطی آن در فعالیتهای معدنکاری طراحی شده است. رویکرد پژوهش بر مبنای دستورالعمل‌های معتبر مرور سیستماتیک تدوین گردیده تا انسجام، شفافیت و قابلیت بازتولید علمی آن تضمین شود. جستجوی مؤثر منابع علمی در پایگاه‌های بین‌المللی معتبر انجام شد. دامنه زمانی جستجو بین سال‌های ۲۰۰۰ تا ۲۰۲۳ تعیین شد تا مطالعات به‌روز و معتبر پوشش داده شود. در مرحله اول، ۱۴۲ مقاله شناسایی شد. پس از حذف موارد تکراری، ارزیابی عنوان، چکیده و متن کامل، حدود ۳۰ مقاله واجد شرایط نهایی برای تحلیل انتخاب گردید. معیار ورود شامل مطالعاتی بود که به بررسی منابع، رفتار ژئوشیمیایی، توزیع محیطی و اثرات زیست‌محیطی کادمیم در ارتباط با فعالیتهای معدنکاری پرداخته بودند. در مقابل، مقالات فاقد اعتبار علمی یا دارای تمرکز بر کاربردهای غیرمعدنی کادمیم حذف شدند. داده‌های استخراج‌شده از مقالات منتخب با استفاده از روش تحلیل کیفی محتوا مورد بررسی قرار گرفت و اطلاعات در قالب مضامینی چون منشأ آلودگی، غلظت‌های گزارش‌شده در خاک، رسوبات و آب، مسیرهای انتقال، اثرات بهداشتی، استانداردهای زیست‌محیطی و فناوری‌های پالایش طبقه‌بندی گردید. داده‌های کمی به‌صورت جداول و نمودار و یافته‌های

کیفی در قالب تحلیل تفسیری ارائه شده‌اند. همچنین در راستای هدف راهبردی این مقاله، یک چارچوب مفهومی پیشنهادی برای طراحی مطالعات آینده در حوزه پایش و ارزیابی آلودگی کادمیم ارائه شده است. این چارچوب شامل مراحل نمونه‌برداری از خاک، رسوبات و منابع آبی، استفاده از روش آنالیز مناسب برای سنجش غلظت عناصر، تحلیل مکانی با GIS، و نیز ارزیابی ریسک بهداشتی بر پایه داده‌های اپیدمیولوژیک محلی می‌باشد. در این راستا، ارائه یک چارچوب پیشنهادی جامع برای ارزیابی و پایش آلودگی کادمیم (Cd) در عملیات معدنی و ارزیابی خطرات بهداشتی ناشی از آن، بر اساس جمع‌بندی و مرور گسترده مطالعات قبلی است. این چارچوب شامل تحلیل‌های کمی و کیفی بوده و سه گام اصلی شامل نمونه‌برداری میدانی، آنالیز آزمایشگاهی و تحلیل داده‌ها را شامل می‌شود.

انتخاب مناطق پیشنهادی برای مطالعات بر اساس سوابق عملیات معدنی، مستندات تولید کادمیم به‌عنوان محصول جانبی و شواهد زمین‌شناسی صورت می‌گیرد. برای نمونه‌برداری جامع و دقیق، استفاده از شبکه نمونه‌برداری سیستماتیک توصیه می‌شود. تعداد مجاز نمونه‌ها برای حصول دقت آماری، حداقل ۳۰ تا ۵۰ نمونه مرکب از خاک و رسوبات، و حداقل ۱۵ تا ۲۰ نمونه از منابع آبی (سطحی و زیرزمینی) تعیین می‌گردد.

نمونه‌های جمع‌آوری‌شده به روش ICP-MS (طیف‌سنج جرمی پلاسمای جفت‌شده القایی) آنالیز می‌شوند که روشی دقیق و استاندارد برای تعیین غلظت عناصر کمیاب از جمله کادمیم است. استفاده از

نمونه‌های کنترل (Blank) و نمونه‌های تکراری برای اطمینان از صحت آنالیز ضروری است.

همچنین برای ارزیابی اثرات بهداشتی و پزشکی ناشی از مواجهه با کادمیم، پیشنهاد می‌شود داده‌های اپیدمیولوژیکی و پزشکی، شامل سوابق مواجهه شغلی، بررسی اثرات طولانی‌مدت کادمیم بر سلامت انسان (مانند آسیب کلیوی، اثرات ریوی و خطر ابتلا به بیماری‌های مزمن) در مناطق مطالعاتی گردآوری و مورد تحلیل قرار گیرد.

جهت تحلیل داده‌ها و رسم نقشه‌های توزیع کادمیم و شناسایی زون‌های آلودگی، از تحلیل‌های فضایی و روش‌های زمین‌آماري استفاده می‌شود. چارچوب پیشنهادی حاضر، مبنایی برای انجام مطالعات جامع‌تر و پایش مستمر آلودگی و تأثیرات مرتبط با کادمیم در عملیات معدنی است.

نتایج و بحث

در این پژوهش، به‌منظور بررسی سیستماتیک تأثیرات زیست‌محیطی و بهداشتی کادمیم (Cd) در محیط‌های معدنی، از یک رویکرد ساختاریافته در مطالعات موردی استفاده شده است. انتخاب سایت‌های مطالعه بر اساس شناسایی مناطق آلوده به کادمیم با استفاده از داده‌های زیست‌محیطی، سوابق صنعتی و نتایج تحقیقات پیشین، داده‌های پزشکی، سوابق بیمارستانی و نتایج مطالعات اپیدمیولوژیکی در مناطق انجام شده است. نمونه‌ای از مطالعات انجام شده در ادامه ارائه شده است.

منطقه معدنی کابوه (Kabwe) زامبیا به‌عنوان یکی از آلوده‌ترین مناطق معدنی جهان از نظر آلودگی به

کادمیم و سرب شناخته شده است (۸). نتایج مطالعات انجام شده در این منطقه نشان‌دهنده سطوح بالای کادمیم در خاک و منابع آب بوده که این شرایط منجر به افزایش شیوع بیماری‌های کلیوی و بروز مشکلات رشد در کودکان شده است.

جدول (۴): مشخصات آلودگی معدن کابوه (۸)

پارامتر	مقدار
سطوح کادمیم در خاک	mg/kg ۶۰۰-۲۰۰
سطوح کادمیم در آب	μg/L ۵۰-۵
جمعیت آسیب‌دیده	۳۰۰,۰۰۰ بالای نفر

مجتمع ذوب لا اورویا (La Oroya Smelter) در کشور Peru یکی از آلوده‌ترین مناطق معدنی جهان از نظر انتشار کادمیم محسوب می‌شود (۱۱). فعالیت‌های صنعتی این مجتمع و انتشار ذرات فلزی به اتمسفر، منجر به بروز مشکلات جدی در سلامت عمومی، از جمله اختلالات تنفسی و نوروتوکسیسیته در میان ساکنان محلی شده است.

جدول (۵): مشخصات آلودگی معدن مجتمع ذوب لا

اورویا (۱)

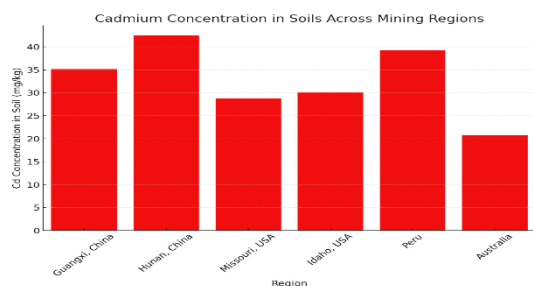
پارامتر	مقدار
سطوح کادمیم در خاک	mg/kg ۱۵۰-۵۰۰
غلظت کادمیم در هوا	μg/m³ ۱-۵
جمعیت آسیب‌دیده	۳۵/۰۰۰ بالای نفر

همچنین مطالعات ذیل بر پیامدهای زیست‌محیطی آلودگی کادمیم ناشی از فعالیت‌های مختلف معدنی تأکید دارند که منجر به آلودگی خاک، آب و زیست‌بوم در مناطق تحت تأثیر شده است (جدول ۶).

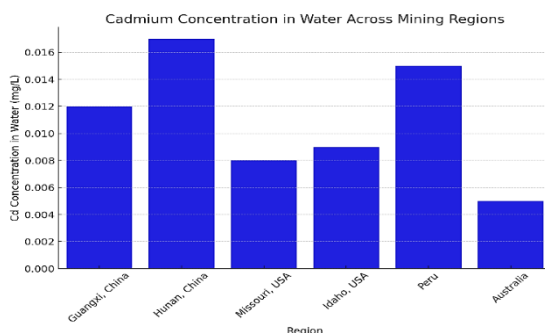
جدول ۶: خلاصه‌ای از آلودگی کادمیم (Cd) ناشی از فعالیت‌های معدنی

منطقه	فعالیت معدنی	تأثیرات زیست‌محیطی	رفرنس
جینگ‌دینگ، چین	استخراج و تصفیه سرب-روی	آلودگی خاک با غلظت کادمیم تا ۵۳۱ mg/kg به دلیل رسوب‌گذاری جوی و تخلیه فاضلاب.	(۱۳)
آمریکا	استخراج و تصفیه سرب-حوضه کور دالین، آیداهو، روی	آلودگی آب‌های زیرزمینی با غلظت کادمیم تا ۷۷ µg/L به دلیل تخلیه فاضلاب.	(۱۳)
کانچاک، پرو	استخراج مس	آلودگی خاک با غلظت کادمیم تا ۴۹۹ mg/kg ناشی از تخلیه فاضلاب.	(۱۳)
بولنسی، گرجستان	استخراج طلا-مس	آلودگی خاک با غلظت کادمیم تا ۱۲۱/۵ mg/kg ناشی از تخلیه فاضلاب.	(۱۳)
کلراید، آریزونا، آمریکا	استخراج طلا-نقره-سرب-روی	آلودگی آب‌های زیرزمینی با غلظت کادمیم تا ۱۹ µg/L به دلیل تخلیه فاضلاب.	(۱۳)
کوپگامه، هاهوتو، توگو	استخراج فسفریت	آلودگی خاک با غلظت کادمیم تا ۴۳ mg/kg به دلیل مواد باطله معدنی و فعالیت‌های حمل و نقل.	(۱۳)
پریبرام، جمهوری چک	استخراج و تصفیه سرب	آلودگی خاک با غلظت کادمیم تا ۴۸ mg/kg ناشی از رسوب‌گذاری جوی.	(۱۳)
رپل، بلژیک	تصفیه آرسنیک	آلودگی خاک با غلظت کادمیم تا ۷۹ mg/kg ناشی از دفع مواد زائد.	(۱۳)
حوضه آمازون، آمریکای جنوبی	فعالیت‌های معدنی متنوع	غنی‌شدگی قابل توجه کادمیم در آب و رسوبات با غلظت‌هایی ۱۰ تا ۱۰۰ برابر بیش‌تر از سطوح حد زمینه.	(۱۴)
ناحیه معدنی سه ایالت، آمریکا	استخراج سرب و روی	آلودگی زیست‌محیطی ناشی از کادمیم که حیات آبریان را تحت تأثیر قرار داده و سلامت ساکنان منطقه را تهدید می‌کند.	(۱)

نیازمند اقدامات کنترلی و استراتژی‌های پایش بلندمدت است.



شکل (۱): تغییرات غلظت کادمیم در خاک را در مناطق مختلف معدنی

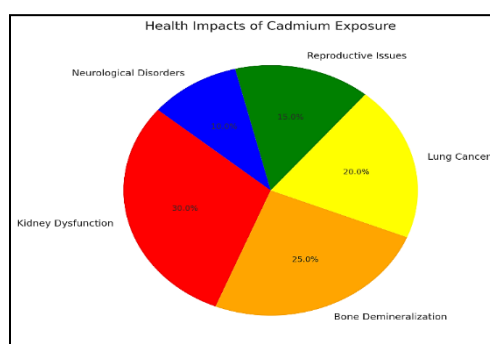


شکل (۲): میزان آلودگی کادمیم در منابع آبی نزدیک به سایت‌های مختلف معدنی

مطالعات موردی از کشورهای مختلف نشان‌دهنده گستردگی و شدت آلودگی کادمیم در مناطق معدنی است. به‌عنوان نمونه، فعالیت‌های استخراج و فرآوری Zn در منطقه گوانگشی چین (۲)، منجر به افزایش قابل توجه غلظت Cd در خاک شده است (شکل ۱ و جدول ۷). مطالعات مشابه در مناطق استخراج Pb-Zn در ایالت‌های میسوری و آیداهو ایالات متحده، نیز روندهای مشابهی را گزارش کرده‌اند (۱۵). آلودگی کادمیم در این مناطق نه تنها سبب تخریب کیفیت خاک شده، بلکه منجر به انتقال این فلز سنگین به منابع آبی مجاور شده است. شکل ۲ میزان آلودگی کادمیم در منابع آبی نزدیک به سایت‌های معدنی را نشان می‌دهد که می‌تواند پیامدهای جدی برای اکوسیستم‌های آبی و سلامت عمومی داشته باشد. انتقال کادمیم از طریق آب‌های سطحی و زیرزمینی به زنجیره غذایی می‌تواند خطرات مزمنی برای موجودات زنده ایجاد کند و

جدول (۷): غلظت کادمیم در مناطق معدنی مختلف

غلظت کادمیم در آب (mg/L)	غلظت کادمیم در خاک (mg/kg)	نوع فعالیت معدنی	مورد مطالعه
0.012	35.2	استخراج روی	گوانگشی، چین
0.017	42.5	استخراج سرب-روی	هونان، چین
0.008	28.7	استخراج سرب-روی	میسوری، آمریکا
0.009	30.1	استخراج سرب-روی	آیداهو، آمریکا
0.015	39.3	استخراج مس-روی	پرو
0.005	20.8	استخراج نیکل	استرالیا



شکل (۳): میزان توزیع اثرات سلامت مرتبط با مواجهه با کادمیم

باتوجه به شکل، بیشترین عارضه ناشی از قرارگیری در معرض این فلز سنگین، اختلالات کلیوی (۳۰٪) است که ناشی از تجمع کادمیم در کلیه‌ها و تأثیر آن بر عملکرد گلومرولی و توبولی است. کاهش تراکم استخوان (۲۵٪) یکی دیگر از اثرات عمده بوده که به دلیل دخالت کادمیم در متابولیسم کلسیم و ایجاد پوکی استخوان رخ می‌دهد. سرطان ریه (۲۰٪) یکی دیگر از پیامدهای مهم مواجهه طولانی مدت با کادمیم است که به‌ویژه در محیط‌های صنعتی و معدنی مشاهده می‌شود. مشکلات تولیدمثل (۱۵٪) نیز به دلیل تأثیرات منفی کادمیم بر عملکرد غدد درون‌ریز و سیستم هورمونی گزارش شده است. در نهایت، اختلالات عصبی (۱۰٪) نیز به‌عنوان یک اثر بالقوه شناخته شده که می‌تواند ناشی از استرس

از دیگر اثرات زیست محیطی انتشار کادمیم، اشاره به مخاطرات سلامت انسانی ناشی از مواجهه با کادمیم در فعالیت‌های معدنی می‌باشد. کارگران معدن و صنایع ذوب فلزات از جمله گروه‌های در معرض خطر بالا برای مواجهه با کادمیم هستند. مسیرهای اصلی مواجهه شامل استنشاق ذرات معلق کادمیم و تماس پوستی با مواد آلوده است. مواجهه مزمن با کادمیم می‌تواند منجر به آسیب کلیوی برگشت‌ناپذیر، کاهش تراکم استخوان (استئوپنی و استئوپوروز) و افزایش خطر سرطان ریه شود. مطالعات اپیدمیولوژیک ارتباط مستقیمی بین مواجهه شغلی با کادمیم و افزایش شیوع بیماری‌های تنفسی، ناهنجاری‌های استخوانی و سمیت کلیوی گزارش کرده‌اند (۱۶). بنابراین، اعمال استانداردهای ایمنی شغلی، پایش مستمر میزان مواجهه و اجرای استراتژی‌های کنترلی مانند استفاده از تجهیزات حفاظت فردی و بهبود سیستم‌های تهویه، برای کاهش اثرات زیانبار کادمیم در محیط‌های صنعتی ضروری است. شکل ۳ توزیع اثرات سلامت ناشی از مواجهه با کادمیم را نشان می‌دهد.

در سطح بین‌المللی، سازمان بهداشت جهانی (WHO) میزان دریافت ماهانه قابل تحمل کادمیم را 25 mg/kg وزن بدن پیشنهاد کرده و بر لزوم اعمال اقدامات کنترلی جدی برای محدودسازی مواجهه تأکید دارد. اتحادیه اروپا نیز استانداردهایی را برای کاهش سطح کادمیم در محصولات مختلف، از جمله کودهای شیمیایی و تجهیزات الکترونیکی، به‌منظور کاهش آلودگی زیست‌محیطی وضع کرده است (جدول ۸).

جدول (۸): استانداردهای قانونی مربوط به کادمیم

مقررات	حد مجاز کادمیم
حد مجاز کادمیم در آب آشامیدنی WHO	0.003 mg/L
حد مجاز کادمیم در آب آشامیدنی EPA آمریکا	0.005 mg/L
حد مجاز مواجهه شغلی (OSHA)	$5 \text{ } \mu\text{g/m}^3$

نتایج این مطالعات، نقش حیاتی کنترل آلودگی‌های ناشی از فعالیت‌های معدنی و لزوم اتخاذ راهبردهای مدیریت محیط‌زیستی مؤثر برای کاهش آثار منفی کادمیم را آشکار می‌سازد.

توزیع جهانی منابع کادمیم و نقش کشورهای تولیدکننده اصلی

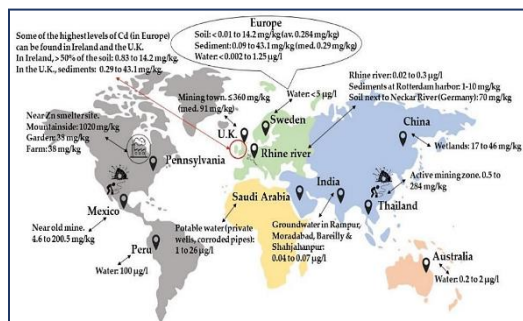
نقشه ارائه‌شده توزیع جهانی منابع و تولید کادمیم (شکل ۴) را نشان می‌دهد و به‌طور خاص، پنج کشور برتر تولیدکننده این فلز را برجسته می‌کند. مطابق با این داده‌ها، چین با سهم $30/43\%$ از تولید جهانی، بزرگ‌ترین تولیدکننده کادمیم در جهان محسوب می‌شود. همچنین، این کشور $18/40\%$ از ذخایر جهانی این فلز را در اختیار دارد که نشان‌دهنده نقش کلیدی آن در تأمین این عنصر است. پس از چین، کره جنوبی ($17/83\%$)، ژاپن ($9/26\%$)، قزاقستان ($8/5\%$)، کانادا

اکسیداتیو و سمیت عصبی ناشی از تجمع کادمیم در سیستم عصبی مرکزی باشد. این یافته‌ها نشان می‌دهند که مواجهه با کادمیم، چه از طریق استنشاق، بلع یا تماس پوستی، می‌تواند منجر به طیف گسترده‌ای از بیماری‌های مزمن شود که نیازمند اقدامات پیشگیرانه از جمله پایش زیست‌محیطی، محدودیت مواجهه شغلی و بهبود راهکارهای درمانی برای کاهش اثرات این فلز سمی است.

همچنین جوامعی که در نزدیکی مناطق معدنی زندگی می‌کنند، از طریق آب، خاک و مواد غذایی آلوده در معرض مواجهه با کادمیم قرار دارند. این تماس مداوم می‌تواند منجر به مسمومیت‌های تکاملی و تولیدمثلی، اختلالات قلبی-عروقی و ناهنجاری‌های عصبی شود (۱۷). تأثیرات درازمدت مواجهه مزمن با کادمیم در این مناطق نیازمند برنامه‌های پایش زیست‌محیطی، مداخلات بهداشتی و اجرای سیاست‌های کنترلی برای کاهش خطرات مرتبط با این فلز سنگین است.

در ارتباط با چارچوب‌های قانونی و مقررات جهانی و ملی کادمیم می‌توان گفت که آلودگی کادمیم تحت نظارت سیاست‌های مختلف بین‌المللی و ملی قرار دارد. در ایالات متحده، آژانس حفاظت محیط‌زیست (EPA) حداکثر میزان مجاز کادمیم در آب آشامیدنی را $0/005 \text{ mg/L}$ تعیین کرده است. همچنین، اداره ایمنی و بهداشت شغلی (OSHA) حد مجاز مواجهه شغلی با کادمیم در هوای محیط‌های کاری را $5 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ در یک بازه زمانی ۸ ساعته تعیین کرده است. علاوه بر این، ترکیبات کادمیم به عنوان آلاینده‌های خطرناک هوا تحت قانون هوای پاک دسته‌بندی شده‌اند.

شکل (۴): توزیع جهانی منابع و تولید کادمیم (۱۷)



شکل (۵): توزیع جهانی آلودگی کادمیم حاصل از معدنکاری و اثرات بالقوه آن بر محیط زیست (۲۵)

نقشه فوق نشان دهنده توزیع جهانی آلودگی کادمیم و اثرات بالقوه آن بر محیط زیست و سلامت انسان است. چین، مکزیک و پرو بیشترین میزان آلودگی کادمیم را در خاک و منابع آبی نشان می دهند که این امر ناشی از فعالیت های معدنی گسترده و تخلیه پساب های صنعتی است. ایرلند و بریتانیا در اروپا دارای بالاترین میزان آلودگی خاک و رسوبات هستند، که به فعالیت های صنعتی و معدنی قدیمی مرتبط است. رود راین (آلمان و هلند) با غلظت نسبتاً پایین کادمیم در آب، اما آلودگی قابل توجه در رسوبات، نشان دهنده اثرات درازمدت آلودگی صنعتی در این منطقه است. هند و عربستان سعودی با آلودگی در آب های زیرزمینی و لوله های انتقال آب مواجه هستند که نشان دهنده تأثیر زیرساخت های فرسوده و آلودگی صنعتی است. استرالیا و کشورهای اروپایی به دلیل قوانین زیست محیطی سختگیرانه تر، غلظت کادمیم کمتری را در مقایسه با سایر نقاط جهان نشان می دهند. پایش مستمر، مدیریت صحیح پسماندهای صنعتی، اجرای سیاست های زیست محیطی سخت گیرانه و

(۷/۷٪) و مکزیک (۷٪) از دیگر کشورهای مهم تولیدکننده کادمیم به شمار می روند.

کادمیم به عنوان یک فلز همراه در فرایندهای استخراج روی، سرب و مس، در صنایع باتری سازی، آبکاری فلزات، رنگدانه ها و نیمه رساناها مورد استفاده قرار می گیرد. چین، کره جنوبی و ژاپن به دلیل فعالیت گسترده در صنایع الکترونیک و تولید باتری های نیکل-کادمیم، از جمله کشورهای اصلی در فرآوری و استفاده از این فلز محسوب می شوند. بدلیل اینکه کادمیم یکی از فلزات سنگین سمی است که انتشار آن از طریق فعالیت های معدنی، صنایع ذوب فلزات و دفع نامناسب پسماندهای صنعتی می تواند منجر به آلودگی گسترده خاک، آب و هوا شود. بنابراین کشورهای دارای سطح بالای تولید، به ویژه چین و کره جنوبی، با چالش های جدی در زمینه مدیریت پسماندهای صنعتی، جلوگیری از انتشار آلاینده ها و کنترل اثرات زیست محیطی مواجه هستند. مقررات سخت گیرانه زیست محیطی و توسعه فناوری های پایدار برای کنترل و کاهش انتشار کادمیم، به ویژه در کشورهای دارای تولید بالا، ضروری است. در آینده، بهینه سازی فرایندهای استخراج، استفاده از فناوری های تصفیه، و توسعه جایگزین های زیست بوم، می تواند راهکار مؤثری برای کاهش تأثیرات منفی کادمیم بر محیط زیست و سلامت انسان باشد.



توسعه فناوری‌های تصفیه آب و خاک برای کاهش انتشار کادمیم، از اقدامات کلیدی برای کنترل این آلاینده خطرناک محسوب می‌شوند.

استراتژی‌های کاهش و اصلاح آلودگی کادمیم

استراتژی‌های کاهش و اصلاح آلودگی کادمیم در محیط‌های معدنی از اهمیت بالایی برخوردار بوده و به‌منظور کنترل و کاهش تأثیرات نامطلوب این عنصر سمی، رویکردهای گوناگونی پیشنهاد شده است. یکی از روش‌های کارآمد در این زمینه، فناوری‌های پالایش و کاهش آلودگی کادمیم در محیط‌زیست می‌باشد. در این راستا، اصلاح خاک از طریق استفاده از جاذب‌هایی همچون بیوجار، آهک و زئولیت‌ها است که با تثبیت کادمیم در ساختار خاک، قابلیت دسترسی آن برای موجودات زنده را کاهش می‌دهند (۱۸ و ۱۹). در حوزه تصفیه آب، به‌کارگیری سیستم‌های فیلتراسیون پیشرفته، تالاب‌های مصنوعی و فناوری‌های نانو، از جمله نانوذرات اکسید آهن و کربن فعال، نقش مؤثری در حذف کادمیم از منابع آبی و ارتقاء کیفیت آن‌ها ایفا می‌کند (۲۰ و ۲۱). این روش‌ها با تمرکز بر مکانیزم‌های تبادل یونی، جذب سطحی و انعقاد شیمیایی، سبب کاهش بار فلزات سنگین در محیط‌های آبی می‌شوند. همچنین، فناوری گیاه‌پالایی (Phytoremediation) به‌عنوان یک روش زیستی پایدار، از گیاهان بیش انباشگر مانند *Thlaspi caerulescens* بهره می‌برد که قادرند کادمیم موجود در خاک را از طریق فرآیندهای جذب و تجمع در بافت‌های خود استخراج کنند (۲۲ و ۲۳). این فناوری مبتنی بر توانایی طبیعی گیاهان در جذب، انتقال و انباشت عناصر سنگین از خاک و رسوبات است و در دهه‌های اخیر به‌عنوان یک

راهکار اقتصادی و زیست‌محیطی در مناطق آلوده مورد توجه قرار گرفته است. این فناوری‌ها با تکیه بر اصول ژئوشیمی و زیست‌فناوری، زمینه‌ساز کاهش آلودگی و بهبود کیفیت محیط‌زیست در مناطق معدنی آلوده به کادمیم هستند. از سوی دیگر، اجرای مقررات و استانداردهای زیست‌محیطی جدی از طریق نظارت بر فعالیت‌های معدنی و تعیین حدود مجاز انتشار کادمیم، نقش مؤثری در پیشگیری از آلودگی‌های جدید و کنترل منابع موجود ایفا می‌کند (۹). علاوه بر این، توسعه و به‌کارگیری فناوری‌های صنعتی پایدار، به‌ویژه فرآیندهایی که انتشار کادمیم را به حداقل می‌رسانند، به‌عنوان یک راهبرد پیشگیرانه و مؤثر در کاهش بار آلودگی زیست‌محیطی ناشی از فعالیت‌های معدنی مورد تأکید قرار گرفته است [۸]. تلفیق این رویکردها، همراه با پایش مستمر و ارزیابی‌های ژئوشیمیایی و اجرای چارچوب‌های قانونی و راهبردهای کاهش آلودگی کادمیم در فعالیت‌های معدنی، می‌تواند به کاهش تأثیرات مخرب کادمیم بر محیط‌زیست و سلامت جوامع محلی کمک شایانی نماید.

نتیجه‌گیری

کادمیم (Cd) به‌عنوان یک فلز سنگین سمی، به دلیل تحرک بالا، پایداری طولانی‌مدت در محیط‌زیست و خاصیت زیست‌انباشتگی، از جمله آلاینده‌های مهم در محیط‌های معدنی محسوب می‌شود. یافته‌های این مطالعه نشان می‌دهد که فعالیت‌های معدنی و فرآوری فلزات پایه، به‌ویژه در معادن سرب، روی و مس، از اصلی‌ترین منابع انتشار کادمیم در محیط‌زیست هستند. این عنصر از طریق مکانیزم‌هایی مانند انتشار جوی، تخلیه فاضلاب‌های صنعتی و دفع پسماندهای معدنی، به خاک، آب‌های سطحی و زیرزمینی راه یافته و از این

پایداری اکوسیستم‌های طبیعی، از پیامدهای نامطلوب کادمیم بر سلامت جامعه و محیط‌زیست کاست و زمینه‌ساز بهره‌برداری مسئولانه و پایدار از منابع معدنی شد.

تشکر و قدردانی

بدینوسیله نویسنده مقاله تشکر و قدردانی خود را از هیأت تحریریه محترم مجله و داوران ارجمند اعلام می‌دارد.

منابع

- [1] Thornton, I., 1986, Geochemistry of cadmium, in Cadmium in the environment., Springer. p. 7-12.
- [2] Alloway, B.J., 2012, Heavy metals in soils: trace metals and metalloids in soils and their bioavailability. Vol. 22 : Springer Science & Business Media.
- [3] Kabata-Pendias, A., Mukherjee, A.B., 2007, Humans: Springer.
- [4] Kabata-Pendias, A., 2000. Trace elements in soils and plants 2001, : CRC press.
- [5] Adriano, D.C., Trace elements in terrestrial environments: biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals. Vol. 860: Springer.
- [6] Chanchaeva, E.A., et al., 2023, Cadmium concentrations in hair in the population of the subjects of the Russian Federation: a systematic review. Hygiene and Sanitation,. 102(1): p. 40-49.
- [7] Estrada, C., et al., 2024, A Systematic Review on Phytoremediation of Cadmium-Contaminated Soils: Identifying Hyperaccumulator Plants, Assessing Soil Quality, Analyzing Contamination Sources and Determining Health Risks 1*. International Journal of Innovative Science and Research Technology. 9.
- [8] Hossain, S., et al., 2019, Review of cadmium pollution in Bangladesh. Journal of Health and Pollution. 9(23): p. 190913.
- [9] Tavakkoli, L., Khanjani, N., 2016, Environmental and occupational exposure to cadmium in Iran: a systematic review. Reviews on environmental health. 31(4): p. 457-463.

طریق وارد زنجیره‌های غذایی می‌شود. بررسی‌های انجام‌شده حاکی از آن است که آلودگی کادمیم، علاوه بر تهدید اکوسیستم‌های طبیعی، پیامدهای جدی بر سلامت انسان دارد. از مهم‌ترین اثرات سلامت این آلاینده می‌توان به آسیب کلیوی، اختلالات تنفسی، بیماری‌های قلبی-عروقی و افزایش ریسک سرطان اشاره کرد.

تحلیل پراکندگی و توزیع آلودگی کادمیم در مقیاس جهانی نیز نشان می‌دهد که مناطق نزدیک به معادن فعال، مناطق متروکه و مناطقی که مدیریت نامناسب پسماندهای معدنی در آن‌ها اعمال شده است، بیشترین میزان آلودگی و آسیب‌پذیری را تجربه می‌کنند. اگرچه در سال‌های اخیر، پیشرفت‌های قابل‌توجهی در توسعه فناوری‌های پالایش و کاهش آلاینده‌های فلزی صورت گرفته است، اما همچنان چالش‌های متعددی در مدیریت آلودگی کادمیم در محیط‌های معدنی وجود دارد. در این راستا، مطالعه حاضر بر ضرورت تدوین و اجرای مقررات زیست‌محیطی جدی، توسعه فناوری‌های نوین پالایش از جمله جذب زیستی، رسوب‌دهی شیمیایی، تثبیت خاک و استفاده از نانوذرات، و همچنین افزایش آگاهی عمومی و آموزش بهره‌برداران معدنی تأکید دارد. نتایج این پژوهش همچنین بر اهمیت پایش مستمر و استفاده از ابزارهای نوین سنجش از دور و مدل‌سازی‌های پیشرفته برای ردیابی، پیش‌بینی و مدیریت آلودگی کادمیم تأکید دارد. دستیابی به توسعه پایدار در بخش معدن مستلزم اتخاذ رویکردهای یکپارچه و میان‌رشته‌ای، همکاری مؤثر میان نهادهای دولتی، مراکز دانشگاهی و بخش خصوصی، و بهره‌گیری از نتایج پژوهش‌های علمی به‌روز است. بدین ترتیب، می‌توان ضمن حفظ و

- of environmental management. 92(3): p. 407-418.
- [22] Salt, D.E., Smith, R., Raskin, I., 1998, Phytoremediation. Annual review of plant biology, 1998. 49(1): p. 643-668.
- [23] Tan, H.W., et al., 2023, A state-of-the-art of phytoremediation approach for sustainable management of heavy metals recovery. Environmental Technology & Innovation. 30: p. 103043.
- [24] <https://images.mapsofworld.com>
- [25] Coakley, S., Cahill, G., Enright, A.-M., O'Rourke, B., and Petti, C., 2019, Cadmium hyperaccumulation and translocation in *Impatiens glandulifera*: from foe to friend? Sustainability 11, 5018.
- [10] Torres, P., et al., 2023, Environmental impact of cadmium in a volcanic archipelago: Research challenges related to a natural pollution source. Journal of Marine Science and Engineering. 11(1): p. 100.
- [11] Purushottam, B., Reddy, R.A., 2024, Cadmium Toxicity: Sources, Mechanisms and Human Health Implications: A Comprehensive Review. UTTAR PRADESH JOURNAL OF ZOOLOGY. 45(15): p. 442-450.
- [12] Verougstraete, V., Lison, D., Hotz, P., 2003, Cadmium, lung and prostate cancer: a systematic review of recent epidemiological data. Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B. 6(3): p. 227-256.
- [13] Kubier, A., Wilkin, R.T., Pichler, T., 2019, Cadmium in soils and groundwater: A review. Applied geochemistry. 108: p. 104388.
- [14] Moulatlet, G.M., et al., 2023, A systematic review on metal contamination due to mining activities in the Amazon basin and associated environmental hazards. Chemosphere. 339: p. 139700.
- [15] Liu, L., et al., 2018, Remediation techniques for heavy metal-contaminated soils: Principles and applicability. Science of the total environment. 633: p. 206-219.
- [16] Järup, L., et al., 1998, Health effects of cadmium exposure—a review of the literature and a risk estimate. Scandinavian journal of work, environment & health: p. 1-51.
- [17] Godt, J., et al., 2006, The toxicity of cadmium and resulting hazards for human health. Journal of occupational medicine and toxicology. 1: p. 1-6.
- [18] Beesley, L., et al., 2014, Assessing the influence of compost and biochar amendments on the mobility and toxicity of metals and arsenic in a naturally contaminated mine soil. Environmental Pollution. 186: p. 195-202.
- [19] Rushimisha, I.E., et al., 2024, Application of biochar on soil bioelectrochemical remediation: behind roles, progress, and potential. Critical Reviews in Biotechnology. 44(1): p. 120-138.
- [20] Ali, H., Khan, E., Ilahi, I., 2019, Environmental chemistry and ecotoxicology of hazardous heavy metals: environmental persistence, toxicity, and bioaccumulation. Journal of chemistry. 2019(1): p. 6730305.
- [21] Fu, F., Q. Wang., 2011, Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. Journal

“Research article”

Petrography, sedimentary environment and microfacies of the Fahlian Formation in the Gachsaran field

Sara Maleki Kheymeh sari^{1*}, Ali Talebi Basari ²

¹ Department of Geology, Be.C., Islamic Azad University, Behbahan, Iran

² Department of Geology, Be.C., Islamic Azad University, Behbahan, Iran

*Corresponding author email: Sa.Maleki@iau.ac.ir

(Received: 16 February 2025, Accepted: 17 May 2025)

Abstract

The Fahlian Formation in the Gachsaran field, one of the most important carbonate formations in southwestern Iran, is composed of diverse microfacies and diagenetic processes. the study of different microfacies has led to the identification of environments and facies belts open marine, bar, lagoon and tidal flat. In the open marine environment, two microfacies have been identified. first, sponge spicule and radiolarian wackstone and second, bioclast wackstone and sponge spicule. In the bar facies belt, three microfacies have been identified. intraclast, ooid grainstone and second ooid, aggregate grainstone and third, bioclast, peloid grainstone. In the lagoon area, three microfacies have been identified. bioclast, peloid packstone and second benthic foraminifera, dasyclade wackstone and third small fossiliferous mudstone. In the tidal flat, two microfacies have been identified. grainstone intraclast and mudstone facies containing silt-like detrital particles. The depositional model of the Fahlian Formation in the Gachsaran field is formed on a shallow ramp-type carbonate platform. the presence of dam-forming ooid and peloid facies indicates that this carbonate sequence was deposited on a marginal carbonate platform (shelf). Various diagenetic processes have been identified in the Fahlian Formation, which generally include Micritization, Cementation, Dolomitization, Porosity, and Dissolution.

Conflict of interest: None declared.

Keywords: Fahlian Formation, Microfacies, Sedimentation model, Gachsaran field



دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر
فصلنامه‌ی کاربرد شیمی در محیط زیست

سال شانزدهم، شماره‌ی ۶۱
بهار ۱۴۰۴، صفحات ۵۵-۶۵

"مقاله پژوهشی"

پتروگرافی، محیط رسوبی و میکروفاسیس سازند فهلان در میدان گچساران

سارا ملکی خیمه سری^۱، علی طالبی باصری^۲

^۱ گروه زمین شناسی، واحد بهبهان، دانشگاه آزاد اسلامی، بهبهان، ایران

^۲ گروه زمین شناسی، واحد بهبهان، دانشگاه آزاد اسلامی، بهبهان، ایران

* نویسنده مسئول مکاتبات: email: Sa.Maleki@iau.ac.ir

(دریافت مقاله: ۱۴۰۳/۱۱/۲۸، پذیرش نهایی: ۱۴۰۴/۰۲/۲۷)

چکیده

سازند فهلان در میدان گچساران، یکی از مهم‌ترین سازندهای کربناته در جنوب غرب ایران، از ریزرخساره‌ها و فرآیندهای دیاژنزی متنوعی تشکیل شده است. بررسی ریزرخساره‌های مختلف منجر به شناسایی محیط‌ها و کمربندهای رخساره‌ای دریای باز، سد، لاگون و پهنه کشتی شده است. در محیط دریای باز، دو ریزرخساره شناسایی شده است. نخست، وکستون اسپیکول اسفنج و رادیولردار و دوم، وکستون بیوکلت و اسپیکول اسفنج‌دار. در کمربند رخساره‌ای سد، سه ریزرخساره شناسایی شده است. اینتراکلت، اتوئید گرینستون و دوم اتوئید، اگرگات گرینستون و سوم، بیوکلت، پلوئید گرینستون. در ناحیه لاگون، سه ریزرخساره شناسایی شده است. بیوکلت، پلوئید پکستون و دوم بتتیک فرامینیفر، داسی کلاد وکستون و سوم مادستون خرده فسیل‌دار. در پهنه کشتی، دو ریزرخساره شناسایی شده است. اینتراکلت گرینستون و رخساره مادستون حاوی ذرات آواری در حد سیلت. مدل رسوب‌گذاری سازند فهلان در میدان گچساران در یک سکوی کربناته کم‌عمق از نوع رمپ تشکیل شده است. حضور رخساره‌های اتوئیدی و پلوئیدی سد ساز نشان‌دهنده ته‌نشست این توالی کربناتی بر روی یک سکوی کربناتی حاشیه‌دار (شلف) است. فرآیندهای دیاژنزی مختلفی در سازند فهلان شناسایی شده‌اند که عموماً شامل میکرایتی‌شدن، سیمانی‌شدن، دولومیتی‌شدن، تخلخل و انحلال است.

واژه‌های کلیدی: سازند فهلان، ریزرخساره‌ها، مدل رسوب‌گذاری، میدان گچساران

مقدمه

سازند گچساران اولین سازند گروه فارس است. این سازند پوش سنگ سازند آسماری و سازندهای هم‌ارز در ایران و عراق به حساب می‌آید. سازند گچساران شامل یک توالی از سنگ‌های تبخیری مانند نمک، انیدریت، مارن‌های قرمز و خاکستری است. در ناحیه فارس، سازند گچساران به بخش‌های چهل، چمپه و مول تغییر رخساره می‌دهد، ولی در نواحی مجاور راندگی زاگرس، به سازند رازک تبدیل شده و این پدیده تا شمال شرقی عراق نیز دیده می‌شود. این سازند علاوه بر اینکه پوش سنگ مخازن نفتی ایران و عراق است، حاوی ذخایر مهم سولفور و سولفات و نمک است (۵).

سازند فهلان در میدان نفتی گچساران متمرکز است. بر اساس نتایج این تحقیق، سازند فهلان در یک محیط لاگونی تا دریایی کم‌عمق با تأثیرات جزر و مدی قوی تشکیل شده است. این محیط‌ها به طور قابل توجهی بر نوع و توزیع میکروفاسیس‌ها تأثیرگذار بوده‌اند (۱).

سازند فهلان در جنوب غربی ایران رخنمون دارد. سازند کربناتی فهلان به طور عمده با ته نشست آهک-های کم ژرفا از سازندهای گروه خامی بالایی است و از مخازن مهم نفتی در فرو افتادگی دزفول به شمار می‌رود. برش نمونه سازند فهلان در دامنه جنوبی کوه دال و در نزدیکی روستای فهلان معرفی شده است (۲).

به منظور شناسایی ریز رخساره‌ها، دیاژنز و بررسی‌های پتروگرافی و محیط رسوبی این سازند، برش زیر سطحی (تحت الارضی) چاه ۵۵ میدان نفتی

گچساران با مختصات ۴۷ ۲۱ ۳۰۰ شمالی، ۲۰ ۳۸

۵۰۰ خاوری مورد بررسی قرار گرفته است.

سازند فهلان یکی از مهم‌ترین سازندهای گروه

خامی در جنوب غرب ایران و به‌ویژه در ناحیه

زاگرس است. این سازند در زمان ژوراسیک پایانی تا

کرتاسه پایانی (حدود ۱۴۵ تا ۱۰۰ میلیون سال پیش)

تشکیل شده است و در میدان‌های نفتی متعددی در

ایران از جمله میدان گچساران وجود دارد.

در این پژوهش سعی بر آن است تا با شناسایی ریز

رخساره‌ها بتوان محیط رسوبی دیرینه سازند فهلان را

بازسازی کرد.

در مقایسه‌ای که سازند فهلان با دیگر مخازن

کربناته در منطقه زاگرس شده است، نشان داد که

سازند فهلان دارای ویژگی‌های منحصر به فردی در

زمینه تخلخل و نفوذپذیری است که آن را از دیگر

مخازن منطقه متمایز می‌کند (۱۰ و ۱۲).

با بررسی نقش فسیل‌های موجود در سازند فهلان

در تحلیل میکروفاسیس‌ها در زون زاگرس مشخص

شد که حضور فسیل‌های ریفی در این سازند

نشان‌دهنده شرایط زیستی مناسب برای رشد ریف‌ها

در دوره‌های زمانی خاصی است (۱۴).

نتایج حاصل از زیست‌چینه‌نگاری سازند فهلان

در میدان نفتی دارا واقع در فروافتادگی دزفول، محیط

رسوبگذاری سازند فهلان در یک محیط کم ژرفای

ساحلی با انرژی منغیر رسوبگذاری شده است (۷).

با بررسی محیط رسوبی و چینه‌نگاری سکانس

سازند فهلان واقع در زون ایزه و بخش شمالی

فروافتادگی دزفول ۴ کمر بند رخساره‌ای پهنه جزر و

مدی، تالاب پشت سد، سد و دریای باز در محیط

رسوبی ایتراشلف شناسایی شده است (۴).

نمونه‌های مغزه‌ای (Cores) و خرده‌های حفاری (Cuttings) از لایه‌های مختلف سازند برداشت می‌شوند. نمونه‌های مغزه‌ای به دلیل بررسی بهتر تغییرات لیتولوژیکی، ساختاری و رخساره‌ای نسبت به خرده‌های حفاری ترجیح داده می‌شوند.

نتایج و بحث

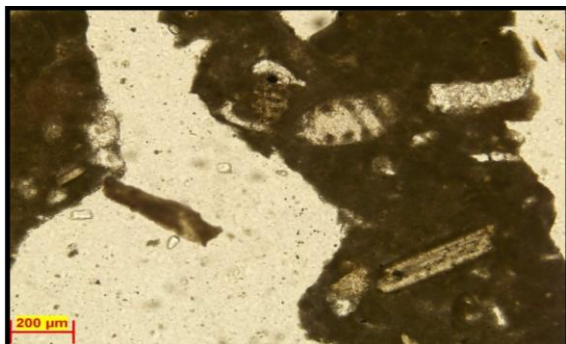
بررسی ریزرخساره‌ها

بررسی‌های سنگ‌نگاری منجر به شناسایی ۱۰ ریزرخساره وابسته به ۴ کمر بند رخساره‌ای کشندی، لاگونی، سدی و دریای باز شد. توصیف ریزرخساره از بخش ژرف به کم ژرفا صورت می‌گیرد.

ریزرخساره‌های دریای باز (Open Marine)

-وگستون اسپیکول اسفنج و رادیولردار (MF1)

در این ریزرخساره اسپیکول اسفنج در حدود ۱۰-۵ درصد، رادیولر به طور میانگین ۵ درصد و پلویید با فراوانی بسیار کم در زمینه گلی تا رسی حضور دارد (شکل ۱). قالب‌های اسپیکول اسفنج و رادیولر ها به طور عمده توسط اسپار پر شده اند. وجود سیمان اسپارایتی در قالب‌های حفظ شده اسپیکول اسفنج بیانگر سیلیسی بودن ساختار اولیه آنها است. تجمع رادیولر ها نشان دهنده سرد و ژرف بودن آب دریا است (۲۰).



شکل (۱): وگستون اسپیکول اسفنج و رادیولردار

با بررسی محیط رسوبی و چینه نگاری سکانسی سازند فهلیان در جنوبغرب فارس چهار کمر بند رخساره‌ای دریای باز، سد، لاگون و پهنه جزر و مدی را در پلاتفرم کربناته شلف با بخش‌های کم عمق شناسایی شده است (۶).

با بررسی رسوبات کربناته سازند فهلیان در کوه آنه و میدان نفتی دارخوین در جنوب باختری ایران ۳ کمر بند رخساره‌ای دریای باز، سد و تالاب پشت سد را در محیط رسوبی از نوع پاتفرم جدا شده شناسایی شده است (۳).

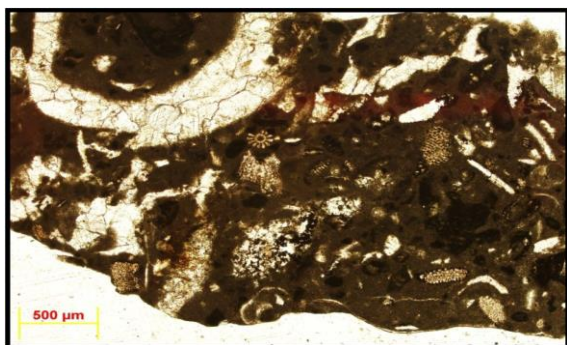
مواد و روش‌ها

جهت بررسی‌های پتروگرافی و محیط رسوبی سازند فهلیان در چاه شماره ۵۵ از میدان نفتی گچساران ۱۶۰ مقطع نازک از مغزه‌ها (cores) به همراه ۴۰۰ مقطع نازک از خرده‌های حفاری (cuttings) تهیه شده که توسط میکروسکوپ پلاریزان، به منظور شناسایی ریز رخساره‌ها و همچنین فرایندهای دیاژنتیکی مورد بررسی قرار گرفته است. همه نمونه‌ها توسط محلول آلزاین سرخ (Red-S) به منظور تشخیص کانی کلسیت از دولومیت مورد بررسی قرار گرفته اند.

در تفسیر ریز رخساره‌ها و ارائه مدل رسوبی از مدل فلوگل (۱۳) و و در نامگذاری سنگ‌های کربناتی از مدل دانهام (۱۱) استفاده شده است.

طبقه‌بندی میکروفاسیس‌ها، بر اساس نتایج پتروگرافی و با توجه به طبقه‌بندی‌های رایج نظیر طبقه‌بندی دانهام (۱۱) صورت گرفته است و در ادامه با استفاده از داده‌های میکروفاسیسی، محیط رسوبی سازند فهلیان بازسازی می‌شود.

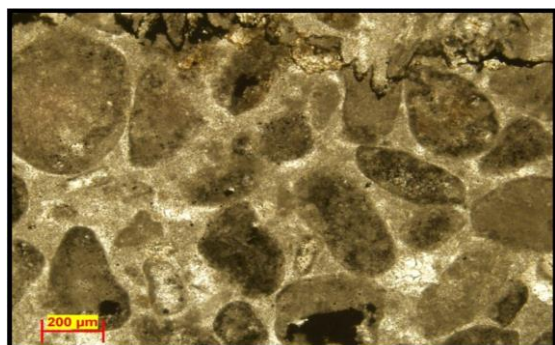
(شکل ۳). با توجه به ویژگی‌های شناسایی شده برای این ریزرخساره و معادل‌های آنها حاکی از نهشته شدن این رخساره در محیط‌های سدی است.



شکل (۳): اینتراکست، ائوئید گرینستون.

- ائوئید، اگرگات گرینستون (MF4)

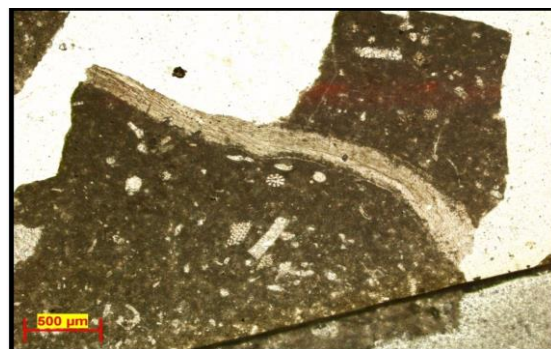
آلوکم چیره در این ریزرخساره ائوئیدهای اگرگاته است. در این رخساره انواع مختلف آلوکم از جمله جلبک سبز، روزن بر کفزی و ائوئید توسط سیمان اسپارایتی و یا توسط میکریت به هم متصل شده‌اند. فراوانی این نوع آلوکم به ۲۰ درصد می‌رسد و اندازه‌ای در حدود ۲ میلی‌متر دارند. ائوئیدهای با ساختار شعاعی و با هسته‌های متفاوت از اجزای اسکلتی و غیر اسکلتی دارای فراوانی در حدود ۱۰-۵ درصد هستند. حضور اگرگات به عنوان آلوکم چیره نشان دهنده محیط پرانرژی سدی در حاشیه رو به لاگون است (شکل ۴).



شکل (۴): ائوئید، اگرگات گرینستون

- وکستون بیوکلست و اسپیکول اسفنج دار (MF2)

این ریزساختارها شامل ۱۵-۱۰ درصد از انواع قطعه‌های خرد شده اسکلتی شامل اکینوئید، براکیوپود، دوکفه‌ای‌های نازک لایه مختص دریای باز، خرده‌های تروکولینا و جلبک سبز است. از آن جا که نبود موجودات چارچوب‌ساز در سکوی کربناتی منجر به جابه‌جایی زیاد نهشته می‌شود و همچنین با توجه به حمل آسان خرده‌های جلبک آهکی، این ذرات می‌توانند از محیط‌های لاگونی حمل و به محیط‌های دریای باز انتقال و گسترش یابند (۱۸). در این ریزرخساره اسپیکول اسفنج با فراوانی ناچیز حضور دارند (شکل ۲).



شکل (۲): وکستون بیوکلست و اسپیکول اسفنج دار

ریزرخساره‌های سد (Shoal)

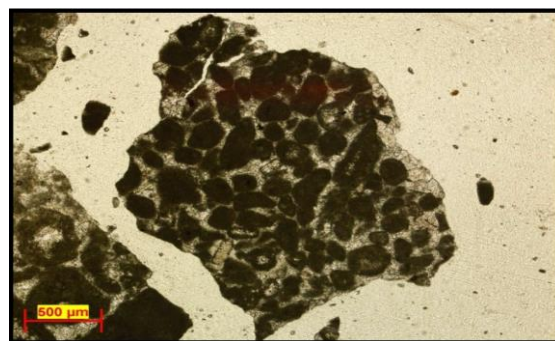
- اینتراکست، ائوئید گرینستون (MF3)

در این رخساره ائوئید با ساختار مماسی از اجزای چیره و با فراوانی در حدود ۳۰ درصد است. ائوئیدها بیش‌تر میکریتی شده هستند و اندازه‌ای در حدود ۰/۷ تا ۱/۳ میلی‌متر دارند. اینتراکست و آنکوئید هرکدام با فراوانی ۵ درصد حضور دارند. اینتراکست‌ها در اندازه در حدود ۳/۳ میلی‌متر دارای لبه‌های کم‌ویش گرد شده هستند. ذرات کربناتی در این ریزرخساره در سیمان اسپارایتی شناور هستند

- بیوکلست، پلویید گرینستون (MF5)

اجزای چیره در این ریزرخساره پلویید با فراوانی در حدود ۳۰ درصد است که به طور عمده دارای جورشدگی و گردشدگی خوبی هستند و اندازه در حدود ۰/۶ میلی‌متر دارند. از دیگر اجزاء در این ریزرخساره، خرده‌های اکینویید با فراوانی در حدود ۸-۱۲ درصد است که همگی در یک زمینه اسپارایتی شناور هستند (شکل ۵).

قابل توجه است که پلویید با فابریک دانه پشتیبان در رخساره پلویید گرینستون، گویای یک محیط کم انرژی به سمت محیط‌های پرانرژی (آن هم از طریق کانال‌های قطع‌کننده سد) می‌باشد. یکی از فاکتورهای مهم در رمپ‌های کربناته حضور پشته‌های سدی است. حضور پلت در مجموعه ریزساختارهای پشته‌های سدی بیان‌کننده انتقال آن‌ها از نواحی کم‌انرژی به بخش‌های پرانرژی است (۱۷).

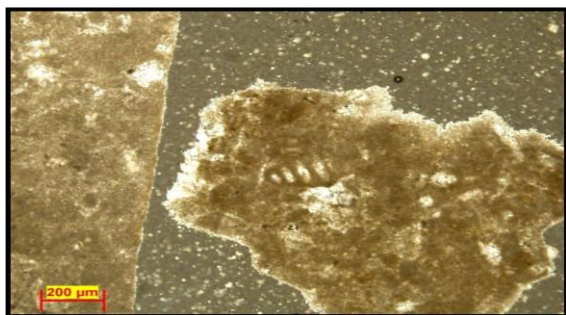


شکل (۵): بیوکلست، پلویید گرینستون.

ریزرخساره‌های لاگون (Lagoon)**- بیوکلست، پلویید پکستون (MF6)**

آلوکم چیره در این ریزرخساره پلویید با فراوانی ۷۳-۵۷ درصد است که دارای جورشدگی خوب تا بسیار خوب هستند. پلوییدها به طور عمده زاویه‌دار تا گرد شده هستند. آلوکم‌های اسکلتی همراه با این

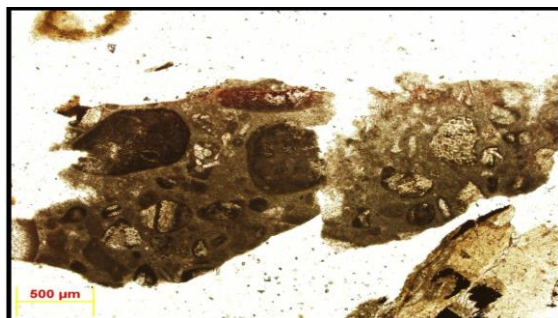
ریزرخساره خرده‌های اکینویید، جلبک داسی کلا داسه و روزنبر کفزی است. فراوانی این اجزای اسکلتی در حدود ۱۰ درصد است (شکل ۶). این رخساره خارجی ترین رخساره لاگون را تشکیل می‌دهد به طوری که با افزایش انرژی و شسته شدن گل کربناتی از بین پلوییدها رخساره گرینستونی مربوط به کمربند رخساره‌ای سدی تشکیل می‌شود.



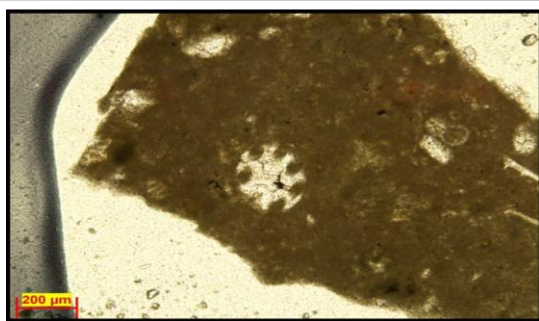
شکل (۶): بیوکلست، پلویید پکستون.

- بتتیک فرامینیفر، داسی کلاد وکستون (MF7)

در این ریزرخساره آلوکم چیره جلبک سبز از انواع داسی کلا داسه است که فراوانی آن‌ها در حدود ۱۷ درصد است. لیتوکودیوم اگرگاتیم، روزن بران کفزی از دیگر اجزای اسکلتی هستند که فراوانی در حدود ۱۶-۱۳ درصد دارند (شکل ۷). حضور اجزای اسکلتی مانند جلبک سبز و روزنبران کفزی در یک زمینه میکریتی نشان‌دهنده انرژی کم محیط در بخش‌های لاگونی است (۱۵).



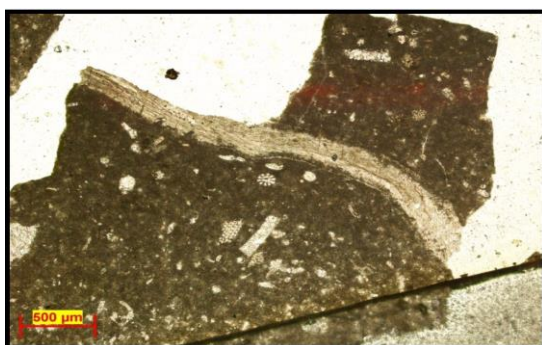
شکل (۷): بتتیک فرامینیفر، داسی کلاد وکستون.



شکل (۹): ایتراکلیست گرینستون

مادستون دارای ذرات آواری در حد سیلت (MF10)

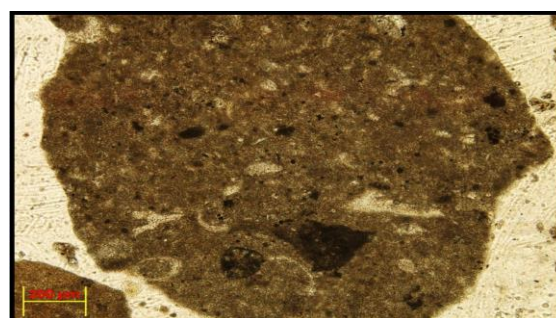
این ریزرخساره تقریباً فاقد اجزای بیوکلیستی است و ذرات آواری به صورت پراکنده در زمینه میکرایتی وجود دارند (شکل ۱۰). نبود اجزای بیوکلیستی نشان‌دهنده ته‌نشست این رخساره در پهنه‌های کشندی تا فراکشندی است. از دیگر ویژگی این ریزرخساره حضور قالب‌های دروغین تبخیری به شکل یوهدرال است که از شواهد تشکیل این رخساره در پهنه‌های کشندی تا فراکشندی است. تغییرات ریزرخساره‌ها و کمربندهای رخساره‌ای در طول سازند فهلپان در میدان گچساران در شکل ۱۱ ارائه شده است.



شکل (۱۰): مادستون دارای ذرات آواری در حد سیلت

مادستون خرده فسیل دار (MF8)

اجزای اسکلتی در این ریزرخساره بسیار اندک (کم‌تر از ۱۳ درصد) و شامل روزن بران کفزی، خرده-های جلبک سبز، اکتینوید و دوکفه‌ای است. این رخساره در تناوب با رخساره‌های لاگونی در سازند فهلپان است (شکل ۸). تنوع و فراوانی روزن بران کفزی در بخش‌های دریایی محدود شده و بسیار کم ژرفا کاهش می‌یابد.



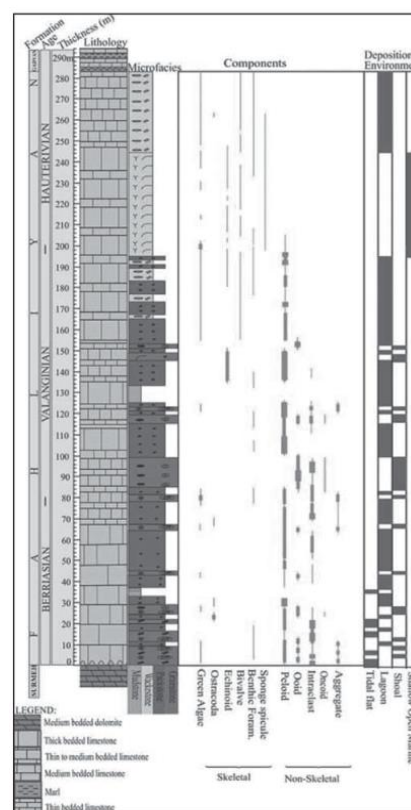
شکل (۸): مادستون خرده فسیل دار.

ریزرخساره‌های پهنه کشندی (Tidal flat)

- ایتراکلیست گرینستون (MF9)

ایتراکلیست از اجزای چیره در این ریزرخساره است و دارای فراوانی در حدود ۴۳ درصد و اندازه ۰/۸ میلی-متر تا در حد سانتی‌متر است. زمینه در این رخساره به طور عمده شامل سیمان اسپارایتی و کم‌تر به صورت گل کربناتی است. این رخساره با افزایش یکباره انرژی محیط در شرایط طوفانی به صورت برش‌های رسوبی در پهنه‌های کشندی و محیط‌های کم‌ژرفا دریایی تشکیل می‌شود (شکل ۹).

بر اساس مطالعه‌ها و تفسیرهای رخساره‌ای ارائه شده، مجموعه رخساره‌های رسوبی سازند فهلیان در برش‌های سطحی و زیرسطحی مطالعه‌شده در میدان گچساران گویای نهشت این توالی‌ها در پلتفرم کربناته‌ای از نوع رمپ هم‌شیب است یکی از فاکتورهای مهم در رمپ‌های کربناته حضور پشته‌های سدی است (۸). حضور پلت در مجموعه ریزساختارهای پشته‌های سدی بیان‌کننده انتقال آن‌ها از نواحی کم‌انرژی به بخش‌های پرانرژی است. حضور پوسته‌های آراکونیتی و وجود میلیولید و شکم‌پایان که به عنوان شاخص آب‌های آرام، کم‌عمق و با شوری متوسط تا فوق‌العاده شور به همراه گونه‌های متفاوت جلبک‌های سبز که موید محیط لاگون می‌باشند تأییدکننده محیط کربناتی لاگون برای این دسته رخساره‌ای است (۱۶). معمولاً انحلال و تخلخل حفره‌ای در سازند فهلیان در رخساره لاگون در نواحی نزدیک به پهنه جزر و مدی دیده می‌شود. در این پژوهش با توجه به تنوع ریزرخساره‌ها، دسته‌بندی و بررسی جانبی و عمودی آن‌ها و با توجه به مدل‌های ارائه شده می‌توان محیط رسوب‌گذاری رسوبات کربناتی سازند فهلیان را در ناحیه مورد مطالعه به صورت یک سکویی از نوع حاشیه‌دار (شلف) در نظر گرفت. گسترش رخساره‌های ائویدی و پلویدی سد-ساز فراوان تأیید کننده ته‌نشست این توالی کربناتی بر روی یک سکوی کربناتی از نوع حاشیه‌دار (شلف) هستند (۹). بر اساس کمربندهای رخساره‌ای شناسایی شده و شیوه قرارگیری آن‌ها در توالی‌های مورد بررسی، ژرف‌ترین بخش حوضه در برش زیرسطحی شناسایی شده است. بنابراین این برش نسبت به برش نمونه در بخش‌های ژرف‌تر حوضه رسوبی قرار داشته

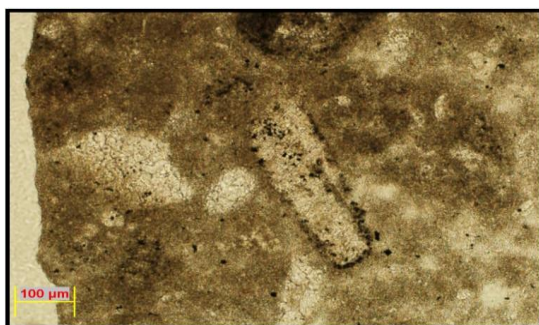


شکل (۱۱): تغییرات ریزرخساره‌ها و کمربندهای رخساره‌ای در طول سازند فهلیان در میدان گچساران

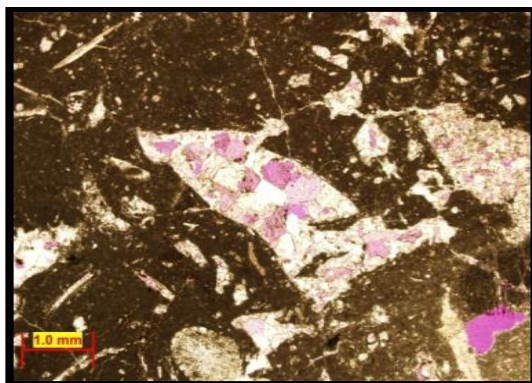
محیط رسوب‌گذاری

مطالعه‌های پیشین روی محیط رسوب‌گذاری سازند فهلیان در میدان گچساران، رسوب‌گذاری آن را روی پلتفرم کربناته کم‌عمق از نوع رمپ نشان می‌دهند. با مطالعه سازند فهلیان در ناحیه گچساران، ۴ کمربندهای رخساره‌ای پهنه جزر و مدی، رمپ درونی، رمپ میانی و رمپ بیرونی را در مدل رمپ کربناته برای این سازند پیشنهاد کردند (شکل ۱۳). حضور نداشتن رخساره‌های مرتبط با جریان‌های خرده‌دار و توریدایتی و نیز وجود نداشتن با فراوانی بسیار کم موجودات چارچوب‌ساز ریفی نظیر مرجان-های هرمتیپیک و جلبک‌ها همراه با تغییرات تدریجی رخساره‌ها چنین مدلی را تأیید می‌کنند (۱۹).

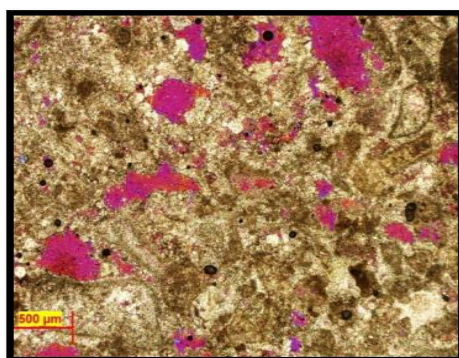
: میکرایتی شدن، دولومیتی شدن، سیلیسی شدن
،سیمانی شدن، تخلخل و انحلال می باشد (شکل ۱۳، ۱۴ و ۱۵).



شکل (۱۳): دولومیتی شدن

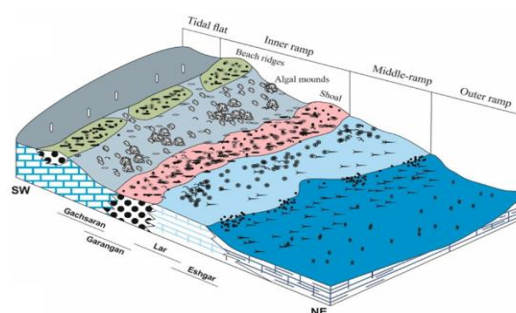


شکل ۱۴: سیمانی شدن (سیمان بلوکی)



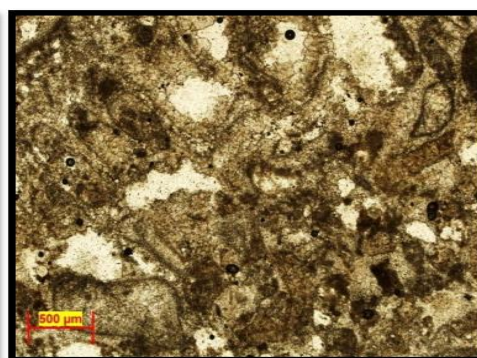
شکل (۱۵): انحلال (تخلخل حفره‌ای)

است. همچنین از آنجا که رسوب‌گذاری سازند فهلان در میدان گچساران تغییر در سبتهای نهشته‌های این سازند به احتمال می‌تواند ناشی از فعالیت گسل‌های پی‌سنگی در زمان رسوب‌گذاری بوده باشد. گسل‌های موجود از گسل‌های پی‌سنگی با روند شمالی-جنوبی هستند که از زمان پالئوزویک فعال بوده‌اند و سبب تغییر سبتهای رسوبات در حوضه زاگرس شده‌اند (شکل ۱۲).



شکل (۱۲): مدل پیشنهادی رسوب‌گذاری

شناسایی فرایندهای دیاژنز در محیط سازند فهلان موجود در میدان گچساران با استفاده از داده‌های پتروگرافی حاکی از وجود فرایندهای دیاژنتیکی چون



نتیجه‌گیری

بررسی‌های سنگ نگاری و رخساره‌ای بعمل آمده بر روی ۱۶۰ مقطع نازک حاصل از مغزه‌ها و ۴۰۰

مقطع نازک حاصل از خرده‌های حفاری در چاه ۵۵ میدان نفتی گچساران منجر به نتایج زیر شده است:
۱- ریزرخساره‌های دریای باز

این کمربند رخساره‌ای شامل دو ریزرخساره مهم است:

- وکستون اسپیکول اسفنج و رادیولردار
 - وکستون بیوکلست و اسپیکول اسفنج دار
- ۲- ریزرخساره‌های سد

این کمربند رخساره‌ای شامل سه ریزرخساره مهم است:

- اینتراکلست، ائوید گریستون
 - ائوید، اگرگات گریستون
 - بیوکلست، پلوید گریستون
- ۳- ریزرخساره‌های لاگون

این کمربند رخساره‌ای شامل سه ریزرخساره اصلی است:

- بیوکلست، پلوید پکستون
- بتیک فرامینفرا، داسی کلاد وکستون
- مادستون خرده فسیل دار

۴- ریزرخساره‌های پهنه کشندی
دو ریزرخساره اصلی در این کمربند رخساره‌ای وجود دارد:

- اینتراکلست گریستون
- مادستون دارای ذرات آواری در حد سیلت

مطالعات نشان می‌دهد که سازند فهلپان در میدان گچساران در یک سکوی کربناته کم‌عمق از نوع رمپ تشکیل شده است. چهار کمربند رخساره‌ای جزر و مدی، رخساره‌های لاگونی، رخساره‌های سدی و رخساره‌های دریای باز در این مدل رسوبی شناسایی شده است. حضور رخساره‌های ائویدی و پلویدی سد ساز نشان‌دهنده ته‌نشست این توالی کربناتی بر روی یک سکوی کربناتی حاشیه‌دار (شلف) است.

فرآیندهای دیاژنزی مختلفی در سازند فهلپان شناسایی شده‌اند که عموماً شامل میکرایتی‌شدن، سیمانی‌شدن، دولومیتی‌شدن، تخلخل و انحلال است. از میان این فرآیندها، میکرایتی‌شدن و سیمانی‌شدن به خصوص در رخساره‌های لاگونی و سدی برجسته‌تر هستند.

منابع

- [۱] افقه، م.، ۱۳۷۱. مطالعه بایواستراتیگرافی سازند فهلپان در مقطع کوه گدوان و کوه آب سیاه در فارس، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه شهید بهشتی، ۱۷۸.
- [۲] خزایی، م.، ۱۳۸۲. رخساره‌ها، محیط رسوبی و چینه-نگاری سکانشی سازند فهلپان در میدان‌های نفتی چهاربیشه و بینک، بخش جنوبی فروافتادگی دزفول، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه تربیت معلم، ۶۹.
- [۳] لاسمی، ی.، نورافکن، خ.، ۱۳۸۴. رخساره‌ها و محیط-های رسوبی سازند فهلپان در کوه آنه و میدان نفتی دارخوین، جنوب باختر ایران، مجموعه مقالات نهمین همایش انجمن زمین شناسی ایران، ۵۹۹-۶۰۴.
- [۴] لاسمی، ی.، فیضی، ی.، ۱۳۸۶. محیط رسوبی و چینه-نگاری سکانشی سازند فهلپان در برش اشگر و چاه ماماتین-۱۰ در زون ایزه و بخش شمالی فروافتادگی دزفول، چکیده مقالات پنجمین گردهمایی علوم زمین، ۸۱.
- [۵] مطیعی، ه.، ۱۳۷۲. زمین‌شناسی ایران، چینه‌شناسی زاگرس، انتشارات سازمان زمین شناسی کشور، ۵۳۶.
- [۶] ملکی، س.، لاسمی، ی.، ۱۳۸۷. محیط‌های رسوبی و چینه‌نگاری سکانشی سازند فهلپان در جنوب غرب فارس، جنوب غرب ایران، پایان‌نامه دکتری، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات تهران، ۱۶۱.
- [۷] هاشمی حسینی، پ.، ۱۳۸۵. بیواستراتیگرافی سازند فهلپان در برش الگو و چاه شماره یک میدان نفتی دارا، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه تهران، ۱۹۷.

- [8] Bathurst, R.G.C., 1975, carbonate sediments and their diagenesis, Elsevier, Amsterdam, 658 P.
- [9] Carozzi, A.V., 1989, Carbonate Rock Depositional Models, Prentice Hall, New Jersey, 604 P.
- [10] Carter, M., Lewis, H., 2017, The ecology and distribution of recent radiolarian: In Ramsey, A. T. S. (ed.) Oceanic Micropaleontology: Vol. 2, Academic Press, London, P.809- 845.
- [11] Dunham, R.j., 1962, Classification of carbonate rock according to depositional texture. In: W.E. Ham (ed.) Classification of carbonate rocks, AAPG Mem. 1, pp.108-121.
- [12] Evans, R., Turner, J., 2019, Recent Sedimentary Facies of isolated carbonate platform, Central America. Sedimentary Geology, 69:739-747P.
- [13] Flügel, E., 1982, Microfacies analysis of limestone, Springer Verlag, Berlin, 633 P. (translated into English by K. Christenson).
- [14] Foster, A., Campbell, B., 2021, Sequence stratigraphy, Blackwell, Oxford, UK, 297P.
- [15] James, G.A., Wynd, J.G., 1977, Stratigraphic nomenclature of Iranian Oil Consortium Agreement Area, AAPG. Vol. 49, No. 12, pp. 1282-2245, 1965. 10- Wray, J. L., Calcareous Algae, Elsevier, Amsterdam, 185 P.
- [16] Lasemi, Y., Carozzi, A.V., 1981, Carbonate microfacies and depositional environments of the Kindkail formation (upper missippian) of the Illinois basin, USA., VIII congress Geol. Argentino, San Luis, Actas II: 357-384.P.
- [17] Reading, H.G., 1996, Sedimentary Environments and Facies. (3 rd ed.). Blackwell Scientific. 688 PP.,
- [18] Sepehr, M., Cosgrve, J.W., 2004, Structural framework of the Zagros fold thrust belt. Iran. Marine and petroleum Geology, Vol. 21: 829-843P.
- [19] Shinn, E.A., 1986, Modern Carbonate tidal flat; their diagenetic features. Quart. J. Colo. Sch. Mines 81, 7-35.
- [20] Tucker, M.E., Wright, V.P., 1990, Carbonate sedimentology Blackwell, Oxford, 482P.

“Research article”

Determination of optical constants of thin films and their role in solving of environmental problems

Hassan Absalan*

Department of Physics, Ah.C., Islamic Azad University, Ahar, Iran.

*Corresponding author: 1502218569@iau.ir

(Received: 21 April 2025, Accepted: 14 June 2025)

Abstract

In this article, the effect of optical constants on the properties of thin films is studied in order to apply these films in solving of environmental problems. the role of thin films in solving of various problems, including environmental ones, is of interest to most researchers. in recent years, the design and presentation of biosensors based on nanostructures including thin films has been able to significantly help humans reduce the potential risks of damage to the environment. Since thin film production technology, in addition to being useful, can also pose a threat to the environment, it is appropriate to consider issues related to maintaining safety and reducing its potential risks. the optical constants of thin film can enhance its quality and play a decisive role in the appropriate use of a film for industrial applications. there are different methods for determining the optical constants of a thin film. one of these methods is the method proposed by Swanepoel. in addition to estimating thickness, this method is used to calculate and estimate some optical parameters such as refractive index, extinction coefficient, optical band gap, imaginary and real parts of the dielectric constant, and optical conductivity of the samples.

Conflict of interest: None declared.

Keywords: thin films, optical constants, environment, Swanepoel



دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر
فصلنامه‌ی کاربرد شیمی در محیط زیست

سال شانزدهم، شماره‌ی ۶۱
بهار ۱۴۰۴، صفحات ۷۶-۶۷

"مقاله پژوهشی"

تعیین ثابت‌های اپتیکی فیلم‌های نازک و نقش آن‌ها در حل مسائل محیط زیست

حسن آبسالان

گروه فیزیک، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران

* نویسنده مسئول مکاتبات: 1502218569@iaui.ir

(دریافت مقاله: ۱۴۰۴/۰۲/۰۱، پذیرش نهایی: ۱۴۰۴/۰۳/۲۴)

چکیده

در این مقاله، تأثیر ثابت‌های اپتیکی در ویژگی‌های فیلم‌های نازک به منظور کاربرد این فیلم‌ها در حل مسائل محیط‌زیست مورد مطالعه قرار گرفته است. نقش فیلم‌های نازک در حل مسائل مختلف از جمله محیط زیست، مورد توجه اکثر محققان می‌باشد. در سال‌های اخیر، طراحی و ارائه حسگرهای زیستی برپایه نانو ساختارهای شامل فیلم‌های نازک، توانسته کمک شایانی به انسان‌ها برای کاستن از خطرات احتمالی آسیب بر روی محیط‌زیست داشته باشد. بدلیل اینکه فناوری تولید فیلم‌های نازک، علاوه بر مفید بودن می‌تواند به عنوان تهدیدی برای محیط‌زیست نیز باشد، مناسب است که مسائل مربوط به حفظ ایمنی و کاهش خطرات احتمالی آن نیز در نظر گرفته شود. ثابت‌های اپتیکی یک فیلم نازک، می‌تواند موجب افزایش کیفیت آن شده و نقش تعیین کننده‌ای در استفاده مناسب از یک فیلم به منظور کاربردهای صنعتی داشته باشد. روش‌های متفاوتی برای تعیین ثابت‌های اپتیکی یک فیلم نازک وجود دارد. یکی از این روش‌ها، روش ارائه شده توسط سوان پل می‌باشد. از این روش، علاوه بر تخمین ضخامت، برای محاسبه و تخمین برخی پارامترهای اپتیکی مانند ضریب شکست، ضریب خاموشی، گاف نواری اپتیکی، قسمت‌های موهومی و حقیقی ثابت دی‌الکتریک و نیز رسانندگی اپتیکی نمونه‌ها استفاده می‌شود.

واژه‌های کلیدی: فیلم‌های نازک، ثابت‌های اپتیکی، محیط‌زیست، سوان پل

مقدمه

فیلم نازک، به لایه‌ای از مواد گفته می‌شود که دارای ضخامت نانومتری تا محدوده چندین میکرومتر می‌باشد. این لایه بر روی سطح قطعات و مواد دیگر قرار گرفته و به آن، ویژگی جدیدی می‌دهد. امروزه فیلم‌های نازک، کاربردهای گسترده‌ای در صنعت از جمله در الکترونیک، انرژی‌های نو و پوشش‌های سخت مقاوم در برابر خوردگی و سایش دارند. در سال‌های اخیر، ساخت فیلم‌های نازک به عنوان یک فناوری کاربردی مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. با توجه به اینکه این فناوری با تولید محصولات مختلف و متنوع، کاربردهای متفاوتی در حوزه‌های مختلف علمی از جمله فیزیک، شیمی، محیط زیست و انرژی دارد، لازم است که بررسی‌های دقیقی از اثرات کاربردی آن‌ها بر روی این علوم و مخصوصاً محیط زیست انجام گیرد. تأثیرات سودمند فناوری تولید فیلم نازک بر روی محیط زیست، شامل حسگرها یا سنسورها و سایر دستگاه‌های به کار رفته برای آشکار سازی آلودگی و برطرف نمودن آن‌ها می‌باشد (۱). ایجاد مواد جدید در صنعت با استفاده از تکنولوژی ساخت فیلم‌های نازک می‌تواند اثرات مهمی بر روی محیط‌زیست و بهداشت عمومی جامعه داشته باشد.

در چند سال گذشته، محققان توانسته‌اند انواع گسترده‌ای از حسگرهای زیستی، شامل نانو ساختارهای جدید مانند فیلم‌های نازک، نانولوله‌های کربنی، نانوبلورها و همچنین نانوالیاف‌ها، برپایه تشخیص و شناسایی بیولوژیکی، تولید و به بازار عرضه کنند. نانوبلورهای نیمه‌هادی درخشان و نقاط کوانتومی، گروهی از نانوحسگرهایی هستند که می‌توانند سموم موجود در محیط‌زیست شامل خاک و

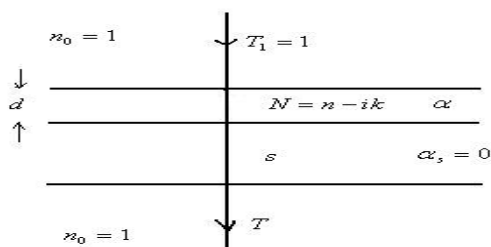
آب را با حساسیت بسیار بالایی آشکارسازی کنند (۲). از طرف دیگر، دانشمندان توانسته‌اند با تحقیق بر روی نانوساختارهای لوله‌ای مانند نانولوله‌های کربنی و تولید برخی حسگرهای زیستی، کیفیت و فعالیت بیومولکول‌های ساکن را افزایش دهند. خواص ابعادی و الکترونیکی مناسب نانولوله‌های کربنی موجب شده است که از آن‌ها به عنوان موادی ایده‌آل در تولید حسگرهای شیمیایی و بیوشیمیایی استفاده شود. اخیراً محققان توانسته‌اند گروهی از فیلم‌های نازک شامل نانوذرات را برای از بین بردن نمک‌های چندظرفیتی عناصری مانند کلسیم، آهن، منگنز، اورانیوم و برخی آفت‌کش‌ها تولید و به بازار ارائه نمایند. از دیگر کاربردهایی که فیلم‌های نازک برپایه فناوری‌های نانو دارند می‌توان به مزایایی در تولید فیلم‌های تصفیه آب-های سطحی و زیرزمینی و نیز حذف میکروارگانیزم‌ها و کاهش تیرگی و سختی آب و دفع شوری و نمک-زدایی آب اشاره کرد (۳).

فناوری نانو بکار رفته در تهیه فیلم‌های نازک، علاوه بر مفید بودن می‌تواند خطراتی نیز داشته و تهدیدی برای محیط زیست و سلامت انسان داشته باشد، بنابراین لازم است که مسائل مربوط به حفظ ایمنی و خطرات احتمالی آن نیز در نظر گرفته شود. ذرات نانو می‌تواند به سیستم ایمنی و دفاعی بدن موجودات زنده و انسان آسیب برساند. کربن سیاه و دی‌اکسید تیتانیوم که کاربرد فراوانی در فرآیندهای صنعتی دارند، موجب آلودگی هوا شده و باعث بوجود آمدن التهاب و جراحات‌های پوستی می‌شوند (۴). از طرف دیگر، ذرات اکسید روی، بدلیل تولید رادیکال‌های آزاد در سلول پوستی، تغییراتی را در ساختمان پروتئین به وجود می‌آورد که ممکن است باعث

ضریب شکست و ضریب جذب با استفاده از روش-های پیچیده کامپیوتری و با بکارگیری هر دو طیف عبور و بازتاب تعیین می‌شوند. روش سوان پول برای تعیین $n(\lambda)$ و $\alpha(\lambda)$ ، با استفاده از یکسری محاسبات ساده و بکارگیری تنها طیف عبور برقرار است. شکل (۱)، موقعیت عملی یک فیلم نازک بر روی زیرلایه شفاف را نشان می‌دهد. فیلم دارای ضریب شکست مختلط $(n - ik)$ و ضخامت d است که در آن n ، ضریب شکست و k ، ضریب خاموشی می‌باشند بطوریکه:

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (۱)$$

زیرلایه شفاف دارای ضخامت بزرگ‌تر از d ، ضریب شکست s و ضریب جذب $\alpha_s = 0$ است. در این آنالیزها، تمام بازتاب‌های چندگانه در فصل مشترک سه تایی، در هنگام محاسبه T در نظر گرفته می‌شود.



شکل (۱): سیستم یک فیلم نازک جاذب روی یک زیرلایه شفاف متناهی ضخیم

اگر ضخامت d ، یکنواخت نباشد، تمام اثرات تداخل از بین می‌روند و منحنی عبور، یک منحنی آرام است و طیف می‌تواند به ۴ ناحیه تقسیم شود که عبارتند از:

الف- در ناحیه شفاف، $\alpha = 0$ و تراگیل بوسیله n و s و بواسطه بازتاب‌های چندگانه تعیین می‌شوند.
ب- در ناحیه جذب ضعیف، α مقدار کوچکی دارد و شروع به کاهش عبور می‌کند.

سرطان شود. کارخانه‌هایی که موادی بر پایه نانولوله‌های کربنی تولید می‌کنند، می‌توانند باعث از بین رفتن گلوتامین و آسیب اکسیداتیو بر مغز ماهیان شوند. علاوه بر این، فولرن در خاک می‌تواند توسط کرم‌های خاکی جذب شده و وارد زنجیره غذایی انسان‌ها شود. در سال‌های اخیر، پیشرفت‌های انجام شده در زمینه نانو تکنولوژی، تحولات وسیعی را در زمینه‌های محیط‌زیست، کشاورزی، پزشکی و صنعت در پی داشته است. در مقابل، خطرات احتمالی مرتبط با استفاده از محصولات نانوفناوری می‌تواند به عنوان تهدیدی علیه محیط‌زیست در نظر گرفته شود (۵). از جمله عواملی که می‌تواند موجب افزایش کیفیت یک فیلم نازک شود، ثابت‌های اپتیکی آن، مانند ضریب شکست، ضریب جذب و ضخامت فیلم می‌باشد که می‌تواند نقش تعیین کننده‌ای در استفاده مناسب از یک فیلم در کاربردهای صنعتی داشته باشد. از اینرو، تعیین این ثابت‌ها می‌تواند کمک شایانی به فناوران در نیل به اهداف مورد نظر داشته باشد. در سالیان اخیر، روش-های متفاوتی برای تعیین ثابت‌های اپتیکی فیلم‌های نازک توسط محققان ارائه شده است. در این مقاله ما روش ارائه شده توسط سوان پول را مورد مطالعه قرار خواهیم داد.

تعیین ثابت‌های اپتیکی فیلم‌های نازک با استفاده از روش سوان پول

بیان دقیق عبور یک فیلم نازک جاذب رسوبی بر روی یک زیرلایه شفاف، بصورت نتایج و فرمول‌هایی برای ضریب شکست و ضریب جذب تنظیم شده است. در روش ارائه شده توسط سوان پول، با استفاده از فریزهای تداخلی طیف عبور، ضخامت و ثابت‌های اپتیکی فیلم‌های نازک محاسبه می‌شود (۶). معمولاً

ضرایب شکست n و s و n_0 خیلی کوچک است). در اینصورت داریم:

(۵)

$$T = \frac{Ax}{B - Cx \cos \varphi + Dx^2}$$

که در آن:

$$A = 16n^2s \quad (۶)$$

$$B = (n+1)^3(n+s^2) \quad (۷)$$

$$C = 2(n^2-1)(n^2-s^2) \quad (۸)$$

$$D = (n-1)^3(n-s^2) \quad (۹)$$

$$\varphi = 4\pi md / \lambda \quad (۱۰)$$

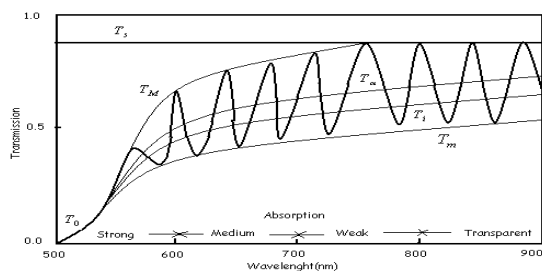
$$x = \exp(-\alpha d) \quad (۱۱)$$

در این صورت اکستریم‌های فریزهای تداخلی می‌توانند به صورت زیر نوشته شوند:

$$T_M = \frac{Ax}{B - Cx + Dx^2} \quad (\cos \varphi = 1) \quad (۱۲)$$

$$T_m = \frac{Ax}{B + Cx + Dx^2} \quad (\cos \varphi = -1) \quad (۱۳)$$

برای تحلیل بهتر فرض می‌کنیم T_M و T_m توابع پیوسته‌ای از λ باشند، در این صورت برای هر λ ، یک T_M و یک T_m خواهیم داشت، یعنی $n(\lambda)$ و $x(\lambda)$ نیز توابع پیوسته‌ای از λ هستند. با توجه به طیف ناشی از پرتو عبوری که در شکل (۲) دیده می‌شود، این طیف را می‌توان به چهار ناحیه متفاوت تقسیم کرد.



شکل (۲): نمایی از طیف عبوری از فیلم و زیرلایه

ج- در ناحیه جذب متوسط، α مقدار بزرگی است و عبور عمدتاً به علت تأثیر α ، کاهش می‌یابد.

د- در ناحیه جذب قوی، عبور به علت تأثیر α به شدت کاهش می‌یابد.

در این حالت منحنی آرام عبور، برای تعیین $\alpha(\lambda)$ در نواحی اپتیکی به کار می‌رود. اگر ضخامت d ، یکنواخت باشد، منحنی عبور ناشی از آن دارای چندین بیشینه و کمینه می‌شود (اثرات تداخل در اینجا وجود دارد) و این فریزها می‌توانند برای محاسبه ثابت‌های اپتیکی فیلم‌ها بکار روند. با در نظر گرفتن تنها زیرلایه ضخیم در غیاب فیلم، عبور تداخل آزاد با رابطه زیر داده بیان می‌شود:

$$T_s = \frac{(1-R)^2}{1-R^2} \quad (۲)$$

که در آن:

$$R = [(s-1)/(s+1)]^2 \quad (۳)$$

معادله پایه برای فریزهای تداخلی عبارت است از:

$$2nd = m\lambda \quad (۴)$$

که در آن m ، برای حالت بیشینه، عدد صحیح و برای حالت کمینه، عدد نیم صحیح است. معادله فوق دربرگیرنده اطلاعات لازم در مورد حاصل ضرب n و d است و بطور مجزا راهی برای بدست آوردن اطلاعات در مورد n و d ، با بکارگیری تنها این معادله وجود ندارد. در حالت کلی، طیف عبور T ، یک تابع ترکیبی است و بصورت $T = T(\lambda, s, n, d, \alpha)$ می‌باشد.

اگر s ، معلوم باشد، نوشتن معادله فوق در بخش‌هایی از $n(\lambda)$ و درآشامی $x(\lambda)$ ، بسیار راحت است. یک تقریب معتبر در اینجا، با قرار دادن $k=0$ در معادلات، حاصل می‌شود (چون k در مقایسه با

$$E_M = \frac{8n^2s}{T_M} + (n^2 - 1)(n^2 - s^2) \quad (22)$$

با حل معادله (۱۳) نیز داریم:

$$x = \frac{E_m - [E_m - (n^2 - 1)^3(n^2 - s^4)]^{1/2}}{(n-1)^3(n-s^2)} \quad (23)$$

که در آن،

$$E_m = \frac{8n^2s}{T_m} - (n^2 - 1)(n^2 - s^2) \quad (24)$$

با جمع کردن وارون معادلات (۱۲) و (۱۳) داریم:

$$\frac{2T_M T_m}{T_M + T_m} = \frac{Ax}{B + Dx^2} \quad (25)$$

با حل این معادله بر حسب x داریم:

$$x = \frac{F - [F^2 - (n^2 - 1)^3(n^2 - s^4)]^{1/2}}{(n-1)^3(n-s^2)} \quad (26)$$

که در آن،

$$F = \frac{8n^2s}{T_i} \quad (27)$$

$$T_i = \frac{2T_M T_m}{T_M + T_m} \quad (28)$$

معادله فوق نشان می‌دهد که T_i منحنی است که از میان نقاط فریزها عبور می‌کند.

در ناحیه جذب قوی، آثار تداخلی بطور کلی از بین می‌روند و در نتیجه فریزهای تداخلی ظاهر نمی‌شوند، بنابراین در این ناحیه، راهی برای محاسبه n و x بطور مستقل با استفاده تنها از طیف عبور وجود ندارد. مقادیر n را می‌توان با استفاده مقادیر بدست آمده در سه ناحیه قبلی تخمین زد و مقدار x را از روی روابط مربوط به آن‌ها بدست آورد. برای تعیین ضریب شکست در ناحیه جذب ضعیف و متوسط، بایستی مقادیر T_m و T_M در λ های مختلف تعیین شود. به ازاء هر مقدار بیشینه، یک مقدار کمینه و بالعکس خواهیم داشت، چون فرض کرده‌ایم که T_m و T_M منحنی‌های پیوسته‌ای هستند. دقت بکار رفته در تعیین λ ، به مقیاس بکار برده شده در نمودار عبور بستگی دارد.

در ناحیه شفاف، $\alpha = 0$ یا $x = 1$. با جایگذاری معادلات (۶) تا (۱۱) در معادله (۱۲) داریم:

$$T_M = \frac{2s}{s^2 + 1} \quad (14)$$

طبق رابطه فوق، بیشینه فریزهای تداخلی، تنها تابعی از s می‌باشند. با جایگذاری معادلات (۶) تا (۱۱) در معادله (۱۳) برای حالت $x = 1$ داریم:

$$T_m = \frac{4n^2s}{n^4 + n^2(s^2 + 1) + s^2} \quad (15)$$

$$n = \left[M + (M^2 - s^2)^{1/2} \right]^{1/2} \quad (16)$$

$$M = \frac{2s}{T_m} - \frac{s^2 + 1}{2} \quad (17)$$

بنابراین T_m تابعی از n و s است و در نتیجه n را می‌توان با استفاده از T_m و معادله (۱۷) محاسبه کرد.

در ناحیه جذب ضعیف و متوسط، $\alpha \neq 0$ و $x < 1$. با تفریق معکوس معادله (۱۲) از معکوس معادله (۱۳) حالتی حاصل می‌شود که مستقل از x می‌باشد:

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_M} = \frac{2C}{A} \quad (18)$$

با قرار دادن معادلات (۶) تا (۱۱) در معادله (۱۸) می‌توان بترتیب معادلات زیر را بدست آورد:

$$n = \left[N + (N^2 - s^2)^{1/2} \right]^{1/2} \quad (19)$$

$$N = 2s \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} + \frac{s^2 + 1}{2} \quad (20)$$

معادله (۱۹) می‌تواند برای محاسبه $n(\lambda)$ از T_M و T_m بکار رود. با معلوم بودن $n(\lambda)$ ، تمام ثابت‌ها در معادلات (۶) تا (۱۱) معلوم می‌شوند و x را نیز می‌توان از راه دیگری محاسبه کرد. با حل معادله (۱۲) داریم:

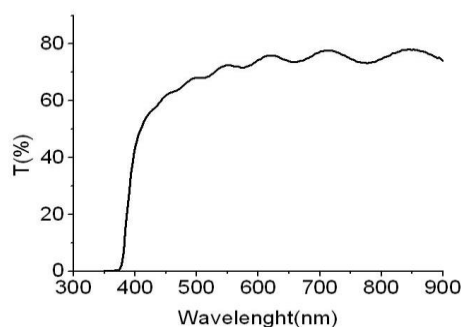
$$x = \frac{E_M - [E_M^2 - (n^2 - 1)^3(n^2 - s^4)]^{1/2}}{(n-1)^3(n-s^2)} \quad (21)$$

که در آن،

بعد از محاسبه $n(\lambda)$ ، $x(\lambda)$ را نیز می‌توان با استفاده از هر یک از منحنی‌های T_M ، T_α ، T_i و T_m و فرمول‌های مربوطه محاسبه کرد. $\alpha(\lambda)$ نیز از طریق $x(\lambda)$ و d و بکارگیری معادله (۱۱) تعیین می‌شود. فرمول‌های شامل T_m ، حساسیت بیشتری را نسبت به خطاها در s و n نشان می‌دهند. همچنین $\alpha(\lambda)$ حساسیت بیشتری در مورد خطاها در T_m نسبت به T_M دارد، بنابراین به نظر می‌رسد که معادله (۱۱)، بهترین معادله برای استفاده در محاسبه α است و مقادیر حاصل از آن به مقادیر واقعی نزدیک‌ترند. پس از آنکه $\alpha(\lambda)$ بدست آمد، $k(\lambda)$ را نیز می‌توان با استفاده از معادله (۱) محاسبه کرد.

نتایج و بحث

منحنی تغییرات عبور فیلم نازک اکسید روی تهیه شده به روش اسپری پایرولیز، در شکل (۳) مشاهده می‌شود (۷). این فیلم دارای ضخامت ۹۹۲/۱۴ نانومتر می‌باشد. مراحل مختلف تعیین ضخامت و سایر ثوابت اپتیکی مربوط به این فیلم در جداول (۱) و (۲) مشاهده می‌شوند.



شکل (۳): منحنی تغییرات تراکسیلندگی فیلم نازک اکسید روی بر حسب طول موج (۷).

باید اشاره شود که مقادیر عبور باید از منحنی‌های T_M و T_m ، در هر طول موجی خوانده شوند نه از طیف حقیقی. بعد از یافتن T_M و T_m به ازاء هر λ ، از معادله (۱۶) جهت تعیین ضریب شکست استفاده می‌کنیم. مقادیر بدست آمده در اینجا، تفاوت چندانی با مقادیر حقیقی ندارند.

اگر n_1 و n_2 ضرائب شکست مربوط به دو بیشینه (کمینه) متوالی در λ_1 و λ_2 باشند، داریم:

$$d_1 = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad (29)$$

رابطه فوق، نسبت به خطاهای n حساسیت زیادی دارد و رابطه دقیقی محسوب نمی‌شود. به عنوان یک قاعده کلی، دو اکستریم آخر طیف را در رابطه اخیر قرار نمی‌دهیم. برای رسیدن به یک مقدار دقیق، بایستی $\bar{d}_1$ ، میانگین ضخامت‌های d_1 ، را محاسبه کنیم. از طریق $\bar{d}_1$ و n_1 و همچنین معادله (۴)، مقادیر m را می‌توان بدست آورد. با فرض مقادیر صحیح یا نیم صحیح برای هر m با ازاء هر λ و محاسبه ضخامت d_2 ، که کمی با مقادیر d_1 اختلاف دارند، میانگین مقادیر d_2 یعنی $\bar{d}_2$ را محاسبه می‌کنیم. مقادیر $\bar{d}_2$ بدست آمده، دارای دقت بهتری نسبت به مقادیر $\bar{d}_1$ می‌باشند، چون پراکندگی آن‌ها کم‌تر است. حال با استفاده از مقادیر $\bar{d}_2$ و مقادیر دقیق m و با استفاده از معادله (۴)، مقادیر مربوط به n_2 را بدست می‌آوریم. مقادیر n_2 ی بدست آمده، به مقادیر واقعی بسیار نزدیکند. با برازش مقادیر بدست آمده n_2 و عملیات برون یابی، ضرائب شکست مربوط به طول موج‌های کوتاه‌تر نیز تعیین می‌شوند.

جدول (۱): تعیین ضخامت فیلم نازک اکسید روی با استفاده از منحنی تراکسیل مربوطه بر حسب طول موج

$\lambda(nm)$	T_M	T_m	N	n_1	$d_1(nm)$	m	$d_2(nm)$	n_2
۸۳۷	۰/۷۸۱	۰/۷۳۶	۱/۸۳۸	۱/۷۰۸		۴	۹۹۲	۱/۷۰۶
۷۷۶	۰/۷۷۹	۰/۷۲۹	۱/۸۹۹	۱/۷۴۵		۴/۵	۱۰۰۱	۱/۷۳۹
۷۱۲	۰/۷۷۷	۰/۷۳۵	۱/۹۵۶	۱/۷۸۸	۹۸۷	۵	۹۹۵	۱/۷۸۳
۶۵۸	۰/۷۷۵	۰/۷۲۳	۲/۰۲۳	۱/۸۳۵	۹۹۵	۵/۵	۹۸۶	۱/۸۳۲
۶۲۲	۰/۷۶۶	۰/۷۱۳	۲/۰۶۳	۱/۸۶۷	۱۰۰۲	۶	۹۹۹	۱/۸۶۹
۵۷۴	۰/۷۵۳	۰/۷۱۷	۲/۱۷۳	۱/۹۳۲	۹۹۳	۶/۵	۹۸۷	۱/۹۲۸
۵۵۴	۰/۷۵۵	۰/۶۷۳	۲/۲۳۱	۱/۹۶۹	۹۸۴	۷	۹۸۵	۱/۹۶۴

$$\overline{d_1} = 992/20 \quad \overline{d_2} = 992/14$$

جدول (۲): تعیین ثوابت اپتیکی فیلم نازک مورد نظر

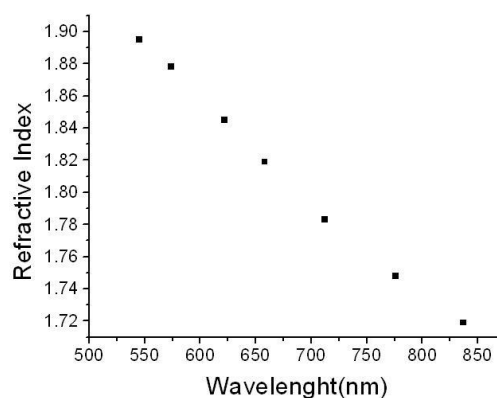
$\lambda(nm)$	T_M	n	E_M	E_M^2	x	$\alpha (\times 10^5)[cm^{-1}]$	$k (\times 10^{-2})$
۸۳۷	۰/۷۸۱	۱/۷۰۶	۴۶/۲۱	۲۱۳۵/۶۷	۰/۸۵۳۸	۱/۵۹۰۷	۱۰/۷۲۰
۷۷۶	۰/۷۷۹	۱/۷۳۹	۴۸/۴۰	۲۳۴۲/۵۰	۰/۸۵۱۲	۱/۶۳۸۷	۱۰/۱۲۰
۷۱۲	۰/۷۷۷	۱/۷۸۳	۵۱/۳۸	۲۶۴۰/۲۰	۰/۸۵۱۱	۱/۶۳۹۵	۹/۲۶۶
۶۵۸	۰/۷۷۵	۱/۸۳۲	۵۴/۸۴	۳۰۰۸/۰۰	۰/۸۵۰۵	۱/۶۳۹۸	۸/۵۳۹
۶۲۲	۰/۷۶۶	۱/۸۶۹	۵۸/۱۱	۳۳۷۶/۷۰	۰/۸۴۳۱	۱/۷۱۸۴	۸/۵۰۵
۵۷۴	۰/۷۵۳	۱/۹۲۸	۶۳/۵۳	۴۰۳۶/۵۶	۰/۸۳۹۷	۱/۸۷۹۷	۸/۴۸۶
۵۵۴	۰/۷۵۵	۱/۹۶۴	۶۶/۲۲	۴۳۸۴/۷۰	۰/۸۳۳۱	۱/۸۸۳۸	۸/۲۰۶

نتیجه معادله ضریب شکست بر حسب طول موج را تعیین کرد. این معادله به فرم زیر می‌باشد (۸):

$$n(\lambda) = (-113.942 + \frac{116.07\lambda^2}{\lambda^2 - 67.32^2})^{\frac{1}{2}} \quad (30)$$

از روی این معادله می‌توان ثوابت اپتیکی فیلم را در طول موج‌های پایین‌تر از طول موج قطع (ناحیه جذب قوی) نیز بدست آورد. محاسبات مربوطه در جدول (۳) قابل مشاهده است. همچنین می‌توان با ترسیم منحنی تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ و برون‌یابی آن، فاصله نوار انرژی مربوطه را نیز بدست آورد (شکل (۵)).

منحنی تغییرات ضریب شکست فیلم بر حسب طول موج را می‌توان در شکل (۴) مشاهده کرد.



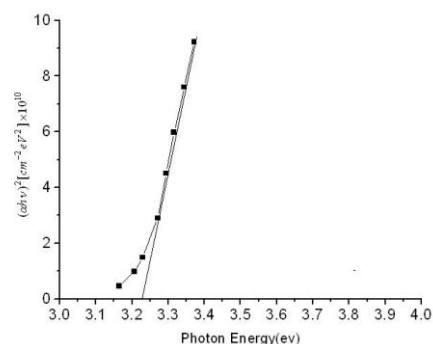
شکل (۴): منحنی تغییرات ضریب شکست فیلم به منظور تعیین معادله سلمیر

با برازش نقاط منحنی تغییرات ضریب شکست بر حسب طول موج می‌توان ضرائب معادله سلمیر و در

جدول (۳): محاسبه ثوابت اپتیکی فیلم در ناحیه جذب قوی

$\lambda(\text{nm})$	T_0	n	$x [\times 10^{-3}]$	$\alpha [\times 10^5](\text{cm}^{-1})$	k
۳۷۷	۰/۰۱۳۶	۲/۴۳۹	۱۸/۱۷۰	۴/۲۹۶	۰/۱۲۹
۳۷۴	۰/۰۰۳۶۱	۲/۴۵۲	۴/۸۴۰	۵/۴۱۴	۰/۱۴۰
۳۶۹	۰/۰۰۲۶۴	۲/۴۷۵	۳/۵۵۸	۵/۶۷۸	۰/۱۶۶
۳۶۰	۰/۰۰۰۷۴۶	۲/۵۱۷	۱/۰۱۷	۶/۰۹۴	۰/۱۷۰
۳۵۴	۰/۰۰۰۱۲۹	۲/۵۴۶	۱/۷۷۲	۶/۳۷۹	۰/۱۷۹
۳۴۷	۰/۰۰۰۰۱۵	۲/۵۸۲	۰/۰۲۰۸	۱۰/۸۵۶	۰/۲۹۹
۳۴۰	۰/۰۰۰۰۰۸۸	۲/۶۲۰	۰/۰۱۲۳	۱۱/۳۸۳	۰/۳۰۸
۳۳۳	۰/۰۰۰۰۰۲۵	۲/۶۵۹	۰/۰۰۳۵	۱۲/۶۳۹	۰/۳۳۵

در استفاده مناسب از آن‌ها در کاربردهای صنعتی داشته باشد، در نتیجه تعیین این ثابت‌ها می‌تواند کمک زیادی به محققان این عرصه در رسیدن به اهداف مورد نظر داشته باشد. در روش ارائه شده توسط سوان پول برای تعیین و تخمین ثابت‌های اپتیکی فیلم‌های نازک مانند ضرایب شکست، جذب و خاموشی، با بکارگیری یکسری محاسبات ساده و راحت، تنها از فریزهای تداخلی طیف عبور استفاده می‌شود. کاربرد فناوری-های نانو در تهیه فیلم‌های نازک می‌تواند نقش مهمی را در حذف آلاینده‌ها ایفا کرده و موجب اصلاح خاک آلوده و همچنین کاهش انتشار و تولید مواد زائد گردد. بطور کلی می‌توان نتیجه گرفت که تولید فیلم‌های نازک با استفاده از فناوری نانو و با کارآمد کردن ابزارهای مورد استفاده در بخش‌های مختلف و نیز با کاهش مصرف انرژی، می‌تواند گامی مؤثر در جهت حفاظت از منابع طبیعی و محیط زیست بردارد. بنابراین ضمن تاکید بر اهمیت نانوفناوری، لازم است دستورالعمل‌هایی به منظور استفاده مناسب از این علم تدوین شود تا بر اساس آن بتوان کنترل مناسب و صحیحی بر کلیه فعالیت‌های نانوفناوری را در دستور کار قرار داد.



شکل (۵): تعیین فاصله نوار انرژی فیلم نازک مورد نظر

نتیجه‌گیری

فناوری ساخت فیلم‌های نازک دارای کاربردهای متفاوتی در حوزه‌های مختلف از جمله محیط‌زیست و بهداشت عمومی است. نانولوله‌های کربنی بکار رفته در طراحی و ساخت حسگرهای شیمیایی و بیوشیمیایی، دارای ویژگی‌های الکترونیکی خوب برای از بین بردن خطرات ناشی از آسیب بر روی محیط-زیست می‌باشند. ذرات نانوی بکار رفته در تهیه فیلم-های نازک می‌تواند باعث آسیب رساندن به سیستم دفاعی و ایمنی بدن موجودات زنده و انسان‌ها شود، بنابراین لازم است که مسائل مربوط به حفظ ایمنی و خطرات احتمالی آن نیز در نظر گرفته شود. ثابت‌های اپتیکی فیلم‌های نازک مانند ضریب شکست، ضریب جذب و ضخامت فیلم می‌تواند نقش تعیین کننده‌ای

منابع

- [1] Pedanekar, R.S., Shaikh, S.K., Rajpure, K.Y., 2020, "Thin film photocatalysis for environmental remediation: A status review", *Current Applied Physics*, 20 931-952
- [2] Dimitrievska, I., Paunovic, P., Grozdanov, A., 2023, "Recent advancements in nano sensors for air and water pollution control", *Material Sci & Eng.*, 7 113-128
- [3] Goyal, D., Durga, G., Mishra, A., 2013, "Nanomaterials for water remediation", *Green Mater.Sustain.Water Remed.Treatment*, 23 135.
- [4] Bocheva, G., Slominski, R.M., Slominski, A.T., 2023, "Environmental Air Pollutants Affecting Skin Functions with Systemic Implications", *Int. J. Mol. Sci.*, 13 22-30.
- [5] Ray, P.Ch., Yu, H., Fu, P.P., 2009, "Toxicity and Environmental Risks of Nanomaterials: Challenges and Future Needs", *J. Env. Sci. Health C Environ Carcinog Ecotoicol Rev.*, 27 1-35.
- [6] Swanepoel, R., 1983, "Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon", *J. Phys. E: Sci. Instrum.* 16 1214.
- [7] Uthanna, S., and etal., 2002, "Structure-composition-property dependence in reactive magnetron sputtered ZnO thin films", *Optical materials*, 19 461-469.
- [8] Absalan, H., 2021, Study of the properties of zinc oxide thin films prepared by sol-gel method, *The Application of Chemistry in Environment*, 47 (12), 37-41.

